JAN 23 1947

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

186. BAND HEFT 5 JUNI 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

...sik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Ernst Cohen und *J. J. A. Blekkingh jr.*, Der Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Löslichkeit kristallisierter Stoffe. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 2. 40) 257

H. R. Kruyt und *H. de Bruyn*, Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. VII. Bestimmung des ζ-Potentials auf elektrometrischem Wege. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 24. 2. 40) 282

Jörn Lange, Zur Präzisionsmessung von Gefrierpunkten an nichtwässerigen Lösungen. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 2. 3. 40) . . 291

K. Bennewitz und *O. Schulze*, Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen und Dämpfen. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 11. 4. 40) 299

Bücherschau.

Der Chemie-Ingenieur. Bd. III, Teil 3. A. Eucken: Hochtemperaturoperationen 314

Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe 315

K. L. Wolf und H.-G. Trieschmann, Praktische Hinführung in die physikalische Chemie. Zweiter Teil: Die chemische Reaktion 316

K. E. Schwarz, Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen 317

G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur. Zweiatomige Moleküle 318

The Svedberg und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge 319

Verfahrenstechnik. Beihefte zur VDI-Zeitschrift 320

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratissonderabdrucke, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, beziffierten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Jost, Göttingen, Am Kreuz 18, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Harzstraße 10.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Preisausschreiben

des

Heereswaffenamtes

10000 RM.

für die Entwicklung eines neuen

chemo-elektrischen Sammlersystems

aus einheimischen Rohstoffen

Preisausschreiben
des Heereswaffenamtes

10000 RM.

für die Entwicklung
eines neuen chemo-elektrischen Sammlersystems
aus einheimischen Rohstoffen

Als Ersatz für die gebräuchlichen Sammler (Akkumulatoren, „Akkus"), also als Ersatz für die Bleisammler und die Nickelsammler soll ein neuer Sammler entwickelt werden, zu dessen Herstellung die bisher verwendeten Rohstoffe (z. B. Blei, Nickel, Cadmium, Quecksilber) nicht oder wenigstens nur zu einem geringen Teil notwendig sind. An deren Stelle sollen Stoffe eingesetzt werden, die im Inlande in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen (z. B. Kohle, Zink, Eisen sowie irgendwelche Stoffe aus dem Bereich der anorganischen wie auch der organischen Chemie). Es handelt sich also um die Auffindung eines neuen chemoelektrischen Systems und nicht um die Durchkonstruktion eines Sammlergerätes.

Das Preisausschreiben wendet sich an alle auf dem Gebiete der Elektrochemie erfahrenen deutschen Wissenschaftler, Ingenieure und Techniker, an Staats- und Firmeninstitute, wie auch an Einzelpersonen mit einschlägigen Kenntnissen.

Für die Beteiligung gelten folgende Bestimmungen:

1. Der Vorschlag muß sich auf eigene Beobachtungen des Einsenders stützen. Der Vorschlag muß eigenhändig unterschrieben sein und die genaue Anschrift des Einsenders enthalten.
2. Der Vorschlag muß alle zur Nachprüfung und Bedienung erforderlichen technischen Angaben enthalten und ist durch ein unter Umständen behelfsmäßig gebautes Prüfmuster in seiner Wirksamkeit nachzuweisen. Das Muster muß mit dem Namen des Einsenders versehen sein.

3. Die Einsendungen müssen die Kennzeichnung „Sammler-Preisausschreiben" tragen.

   a) Der Vorschlag ist in verschlossenem Briefumschlag einzusenden an:

   Oberkommando des Heeres
   (Chef der Heeresrüstung und Befehlshaber des Ersatzheeres)
   Heereswaffenamt
   Amtsgruppe für Entwicklung und Prüfung Abteilung 7
   Berlin W 35, Tirpitzufer 72—76.

   b) Das Muster ist in verschlossener Kiste oder als Paket einzusenden an:

   Oberkommando des Heeres
   (Chef der Heeresrüstung und Befehlshaber des Ersatzheeres)
   Heereswaffenamt
   Amtsgruppe für Entwicklung und Prüfung Abteilung 7 (Id)
   Berlin-Charlottenburg, Jebensstraße 1 (Geräteannahmestelle).

4. Schlußtag für die Einsendungen ist der 1. Januar 1941. Die Frist gilt als gewahrt, wenn die Sendung beim Oberkommando des Heeres, Heereswaffenamt, bis zum 1. Januar 1941 — 16 Uhr — eingeht. Spätere Eingänge werden nur dann berücksichtigt, wenn sie den Poststempel von spätestens 31. Dezember 1940 tragen.

5. Das Preisgericht wird vom Heereswaffenamt bestimmt. Die Entscheidung des Preisgerichtes über die Zuteilung des ausgesetzten Preises ist endgültig, der Rechtsweg ausgeschlossen. Das Preisgericht kann die ausgesetzte Summe auf einen oder mehrere Vorschläge nach eigenem Ermessen verteilen wie auch mangels geeigneter Vorschläge anderweitig verwenden.

6. An preisgekrönten Vorschlägen steht dem Reich das kostenlose Nachbaurecht für Zwecke der Wehrmacht zu. Das Nachbaurecht erstreckt sich auf die Fertigung in eigenen und fremden Betrieben.

7. Teilnahmeberechtigt sind alle Reichsbürger im Sinne der Nürnberger Rassengesetze.

8. Die Angehörigen des Heereswaffenamtes sind von der Teilnahme ausgeschlossen.

9. Für die gestellte Aufgabe wird ein Preis von 10000 RM. ausgesetzt.

10. Der Vorschlag soll erkennen lassen, daß die im folgenden angegebenen Richtlinien bei seiner Entwicklung nutzbare Verwendung gefunden haben.

    a) Verwendung einheimischer Rohstoffe unter gänzlicher oder wenigstens teilweiser Vermeidung von Sparstoffen.

b) Das System soll eine mechanisch feste Ausgestaltung grundsätzlich zulassen und gegen Schädigungen infolge von Erschütterungen schutzfähig sein (Vermeidung von inneren Kurzschlüssen).

c) Das System soll eine wetterfeste Ausführung zulassen und selbst in seiner Wirksamkeit weitgehend temperaturunabhängig sein.

d) Die Maßnahmen zur ordnungsmäßigen Bedienung des Gerätes sollen möglichst einfach sein.

e) Technische Forderungen:

1. Die Klemmenspannung der Zelleneinheit soll möglichst groß sein.
2. Die Zahl der Watt-Stunden soll bezogen auf die Gewichtseinheit sowie bezogen auf die Raumeinheit möglichst groß sein.
3. Der nach dem Ampèrestunden-Verhältnis gemessene Wirkungsgrad soll wenigstens 50% betragen.
4. Die Lagerfähigkeit soll derart sein, daß ein wenigstens vier Wochen unbeaufsichtigtes Stehenlassen des Sammlers im geladenen wie im ungeladenen Zustande ohne Schädigung für den Sammler ist.
5. Die Zahl der nutzbaren Ladungen und Entladungen soll nicht kleiner als je 100 sein.
6. Der nicht im Gebrauch befindliche Sammler soll wenigstens zehn Jahre lang im Zustande der Verwendbarkeit sein.
7. Die Zahl der chemoelektrisch miteinander reagierenden Stoffe soll möglichst gering sein.
8. Der von Zeit zu Zeit etwa notwendig werdende Austausch von Stoffen (z. B. Ersatz der Füllflüssigkeit) soll sich auf einen jährlich höchstens nur einmal stattfindenden Wechsel beschränken.
9. Bei Lagerung sowie bei Betrieb des Sammlers dürfen keine die Gesundheit irgendwie beeinträchtigenden Wirkungen ausgelöst werden (z. B. durch Freiwerden von Halogenen und Blausäure).
10. Der Sammler soll zunächst als ortsfestes Gerät entwickelt werden; jedoch ist eine spätere Verwendbarkeit als ortsbewegliches Gerät ins Auge zu fassen.

Oberkommando des Heeres
(Chef der Heeresrüstung und Befehlshaber des Ersatzheeres)
Heereswaffenamt.

Der Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Löslichkeit kristallisierter Stoffe.

Von

Ernst Cohen und J. J. A. Blekkingh jr.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 2. 40.)

Sowohl mittels Leitfähigkeitsmessungen, wie auch auf polarographischem Wege wird der Nachweis erbracht, daß sich ein Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Löslichkeit eines kristallisierten, chemisch und physikalisch reinen Stoffes ($BaSO_4$) nicht nachweisen läßt, falls man durch geeignetes Filtrieren der gesättigten Lösung desselben dem Auftreten des „Dispersitätseffektes" vorbeugt.

Mittels polarographischer Analyse erfolgte die Feststellung, daß die Löslichkeit des Bariumsulfats bei 25·00° C 2·43 mg pro Liter beträgt, und dementsprechend das Löslichkeitsprodukt $1{\cdot}08 \cdot 10^{-10}$.

Einleitung.

Gelegentlich unserer Untersuchungen über den Einfluß des Dispersitätsgrades kristallisierter Stoffe auf deren physikalisch-chemischen Konstanten[1]) stießen wir auf eine bisher wohl unbekannte Erscheinung, der wir den Namen „Dispersitätseffekt" beilegten. Dieselbe sei hier an einem bestimmten Fall, dem der Salicylsäure, näher beschrieben. Stellt man bei bestimmter Temperatur eine gesättigte Lösung dieser Säure her, indem man dieselbe mit überschüssigem Bodenkörper, und zwecks Erzielung einer möglichst weitgehenden Zerteilung, mit Goldkugeln schüttelt, so ergibt sich nach der Trennung der gesättigten Lösung von dem Bodenkörper mittels Filtration durch ein Baumwollfilter, daß die Konzentration der so erhaltenen Lösung von zwei Faktoren abhängt, und zwar: 1. Von der Länge des verwendeten Filters (dieselbe betrug in unseren Versuchen 8 bis 120 mm) und 2. von der filtrierten Lösungsmenge (8 bis 40 cm^3).

Da unsere Versuche ferner ergaben, daß eine Adsorption der Säure am Filter nicht stattfand, und daß c. p. bei abnehmender Länge des Filters und bei Zunahme der filtrierten Menge die Konzentration der Lösung zunimmt, war zu schließen, daß die beobachtete Konzentrationserhöhung, welche beim Schütteln mit Goldkugeln eintritt,

[1]) Proc. Acad. Amsterdam **39** (1936) 154.

auf Rechnung der sich dabei bildenden, äußerst kleinen unsichtbaren festen Teilchen der Säure zu setzen ist, welche beim Filtrieren als solche durch die Filter treten und später, beim Analysieren der Lösung, eine (variable) zu hohe Konzentration liefern. Dieser Schluß wurde erhärtet durch die Tatsache, daß die Lösung bei konstant gehaltener Temperatur im TYNDALL-Licht einen schwachen, bläulichen Schimmer zeigte, der sich an dem zur Darstellung der gesättigten Lösung verwendeten Wasser nicht beobachten ließ. Offenbar hat man sich den Filtrationsvorgang so vorzustellen, daß beim Abpressen der gesättigten Lösung die äußerst kleinen, festen Teilchen sich nur sehr langsam durch das Filter hindurch bewegen und erst durch größere Mengen der nachströmenden Flüssigkeit in die gezapfte Lösung gespült werden.

Es liegt auf der Hand zu vermuten, daß in vielen, in der Literatur beschriebenen Löslichkeitsbestimmungen fester Stoffe der hier beschriebene Effekt, den wir mit dem Namen „Dispersitätseffekt" belegt haben, eine Rolle gespielt und infolgedessen zu falschen Werten für die Löslichkeit der betreffenden Stoffe geführt hat.

Nun hat man bekanntlich bisher aus der Tatsache, daß sich ein Unterschied zwischen dem elektrischen Leitvermögen der bei bestimmter Temperatur gesättigten Lösungen eines Stoffes feststellen ließ, je nachdem dieselben mit größeren, bzw. mit kleineren Kristallen dieser Substanz im Gleichgewicht waren, den Schluß gezogen, daß die Löslichkeit großer bzw. kleiner Kristalle derselben Substanz eine verschiedene ist. Selbst die neueste Literatur über diesen Gegenstand[1]) führt noch immer Versuche von G. A. HULETT an, auf Grund derer er beim Bariumsulfat auf Löslichkeitsdifferenzen von 80% schloß.

Nachdem uns der oben beschriebene „Dispersitätseffekt" bekannt geworden war, erschien es uns notwendig, das Problem aufs neue zur Hand zu nehmen, und zwar unter Ausschluß der Möglichkeit, daß die zur Untersuchung gelangende, gesättigte Lösung infolge darin noch vorhandener unsichtbarer, fester Teilchen ein elektrisches Leitvermögen aufweist, das teilweise auf die Gegenwart jener Teilchen zurückzuführen ist, welche zur Leitfähigkeit der gesättigten Lösung beizutragen imstande sind[2]). Außerdem war aber auch ganz besonders darauf zu achten, daß die zu untersuchenden Substanzen möglichst rein waren. Diesen beiden Anforderungen wurde bisher nicht

[1]) Vgl. z. B.: J. H. HILDEBRAND, Solubility, Second Edition. New York 1939. S. 1 und 188f. [2]) J. J. BIKERMANN, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 378.

genüge geleistet bei den Versuchen mit Bariumsulfat, welche, wie bereits oben betont, stets angeführt werden als überzeugende Beweise für die Existenz eines Unterschiedes zwischen der Löslichkeit von kleinen bzw. großen Kristallen desselben Stoffes.

A. Der bisherige Stand des Problems.

1. Zunächst sei hier der bisherige Stand des Problems kurz skizziert. Nachdem F. Kohlrausch[1]) die Löslichkeit in Wasser sogenannter unlöslicher Salze durch Feststellung der Leitfähigkeit ihrer gesättigten Lösungen ermittelt hatte, wurde dieses Verfahren auch mehrfach angewendet zur Bestimmung der Differenz zwischen den Löslichkeiten des Bodenkörpers vor und nach dessen Zerreiben. So fand G. A. Hulett[2]) in dieser Weise, daß beim Gips Unterschiede bis 20%, beim Bariumsulfat selbst solche bis 80% eintraten. Beim Gips stellte sich später heraus[3]), daß derselbe beim Zerreiben teilweise dehydratisiert wird ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O \rightarrow CaSO_4$), und daß das Anhydrid c. p. eine größere Löslichkeit besitzt, als das Hydrat. Ein Teil der Zunahme des Leitvermögens der gesättigten Lösung war somit auf jenen Vorgang zurückzuführen.

Heute ist allgemein bekannt, daß das Bariumsulfat sich ohne weiteres nicht in völlig reinem Zustande darstellen läßt, da während und nach seiner Bildung aus Lösungen seine eigenen und auch fremde Ionen auf der Oberfläche adsorbiert und auch in dem Niederschlag gefunden werden[4]).

Obwohl F. Kohlrausch[5]) bereits die Möglichkeit betont hatte, daß das starke Ansteigen der Leitfähigkeit der Bariumsulfatlösungen, welches nach dem Zerreiben der Kristalle eintritt, einer in denselben vorhandenen Verunreinigung zuzuschreiben ist, wurde erst später

---

[1]) F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. **12** (1893) 234. Auch Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1916. [2]) G. A. Hulett, Z. physik. Chem. **37** (1901) 385; **47** (1904) 357. [3]) M. L. Dundon und E. Mack jun., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 2479. [4]) Vgl. auch D. Balarew und Mitarbeiter, Z. analyt. Ch. **72** (1927) 303. Kolloid-Beih. **30** (1930) 249. Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 268. Kolloid-Z. **67** (1934) 203. Z. Karaoglanov, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 143. Božo Težak, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 52 (Literatur über $BaSO_4$-Niederschläge). L. de Brouckère, J. Chim. physique **25** (1928) 605; **26** (1929) 250; **27** (1930) 548. I. M. Kolthoff und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1658; **57** (1935) 2577; **59** (1937) 1237, 1639; **60** (1938) 508. Chem. Weekbl. **29** (1932) 346; **31** (1934) 102, 230, 244, 395, 526, 550, 598; **33** (1936) 321. [5]) F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. **44** (1903) 197 (Fußnote: S. 227 bis 228).

von HULETT und L. H. DUSCHAK[1]) mittels eines besonders eleganten Verfahrens der Nachweis erbracht, daß dem tatsächlich so ist, und daß, falls das Sulfat mittels einer $BaCl_2$-Lösung dargestellt wird, mehr als 1% dieses Stoffes in den Kristallen des gebildeten $BaSO_4$ vorhanden ist[2]). Dessenungeachtet hat HULETT, soweit uns bekannt, seine Löslichkeitsversuche am $BaSO_4$ niemals wiederholt. Er hatte gefunden, daß beim Zusetzen eines zerriebenen $BaSO_4$-Präparates zu einer gesättigten Lösung des nicht zerriebenen das Leitvermögen der Lösung bis zu einem Maximalwert zunimmt und sodann innerhalb weniger Minuten zunächst langsam, später aber äußerst langsam abnimmt, um dann nach 1 bis 2 Tagen einen konstanten Wert zu erreichen, der indes um ein Geringes höher ist, als der des Leitvermögens der „normal" gesättigten Lösung. HULETT schloß daraus, zu Unrecht, daß, falls diese Zunahme von einer Verunreinigung verursacht wäre, das elektrische Leitvermögen nicht abnehmen könne, und daß die beobachtete Abnahme somit als eine Folge der Rekristallisation kleiner Kristalle zu größeren anzusprechen sei.

Nun wurde aber von D. BALAREW[3]) nachgewiesen, daß auch nach Zusatz von einigen Tropfen einer verdünnten Bariumchloridlösung zu einer gesättigten Lösung des Sulfats das elektrische Leitvermögen der letzteren plötzlich ansteigt, um sodann langsam abzunehmen. Er war somit der erste, welcher die HULETTsche Erklärung, daß ausschließlich die Zerteilung des verriebenen Bariumsulfats hier eine Rolle spielt, widerlegte.

2. Das beobachtete Verhalten läßt sich auch beim chemisch reinen Bariumsulfat völlig erklären, und zwar auf Grund folgender Überlegung: Bei den Untersuchungen von H. R. KRUYT[4]) und seinen Mitarbeitern stellte sich heraus, daß ein Salzkristall im allgemeinen nur dann mit einer Lösung, in welcher sich eine gleiche Anzahl der beiden vorhandenen Ionen befinden, im Gleichgewicht ist, falls an der Oberfläche dieses Kristalls eines der Ionen (meist das negative oder ein anderes negatives, welches in dasselbe Gitter paßt) im Überschuß vorhanden ist. Die äquivalente Menge der anderen Ionen (meist beliebige positive Ionen, die sogenannten Gegenionen) befindet sich im Überschuß in der Doppelschicht. A. J. RUTGERS und

[1]) HULETT und L. H. DUSCHAK, Z. anorg. allg. Chem. **40** (1904) 196. [2]) Vgl. auch KARAOGLANOV und B. SAGORTSCHEV, Z. anorg. allg. Chem. **198** (1931) 352. [3]) D. BALAREW, Z. anorg. allg. Chem. **145** (1925) 122. [4]) Vgl. u. a. E. J. W. VERWEY und H. R. KRUYT, Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 137, 149, 312.

J. Th. G. Overbeek[1]) haben darauf hingewiesen, daß diese Ionen der Doppelschicht zu dem Gesamtleitvermögen beitragen, als ob dieselben sich in freiem Zustande in der Lösung befänden. Es ist somit, als ob wir schnell einen Überschuß von *Ba*-Ionen in die Lösung bringen, wenn wir plötzlich die Gesamtoberfläche des Bodenkörpers vergrößern. Dies erreichen wir, falls wir einer gesättigten Bariumsulfatlösung eine gewisse Menge von feinzerriebenem, chemisch reinem (trockenem) Bariumsulfat zusetzen. Da auch jetzt das Löslichkeitsprodukt des Sulfats überschritten wird, wird ein geringer Betrag des Salzes auskristallisieren. Während dieses Vorganges, welcher sehr langsam verläuft, besonders aber in dem Falle, wenn nicht gerührt wird, fällt das elektrische Leitvermögen, da die Gesamtzahl der Ionen abnimmt. Dennoch bleibt diese Gesamtzahl und folglich auch das Leitvermögen, größer als in der ursprünglichen Lösung, es sei denn, daß die Oberfläche des Bodenkörpers auf die Dauer eine geringere wird infolge des Verwachsens der Kristalle. Bei Suspensionen wird der konstante Endwert des Leitvermögens der gesättigten Lösung stets höher sein als der von richtig filtrierten gesättigten Lösungen.

3. D. Balarew[2]) hatte bereits die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß bei einem zerriebenen Bodenkörper neue Bruchflächen der Einwirkung des Lösungsmittels ausgesetzt werden, statt der natürlichen Kristallflächen bei nicht zerriebenen Präparaten. Er glaubt hierdurch das von Hulett beobachtete Verhalten erklären zu können. Auf Grund einiger Versuche, welche mit einem nicht reinen Bariumsulfat angestellt wurden, kommt er zu dem Schluß, daß „man weder durch Zerreiben einer Kristallsubstanz, noch durch Niederschlagen von feinen kolloidalen Teilchen die größere Löslichkeit der kleinen Teilchen experimentell mit Sicherheit bestätigen kann". Ferner weist er darauf hin, daß die Teilchen, welche einen Durchmesser von 0·1 μ besitzen und welche nach Hulett und nach der Formel von Wi. Ostwald und Freundlich[3]) in Lösung gehen müßten, nach längerer Zeit (Jahren) noch in der Suspension vorhanden waren.

4. Das nämliche hatte bereits M. L. Dundon[4]) festgestellt: „It has been observed that fine particles may have their solubility

[1]) A. J. Rutgers und J. Th. G. Overbeek, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 29.
[2]) D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **145** (1925) 122; **151** (1926) 68; **154** (1926) 170; **163** (1927) 213. [3]) H. Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig 1930. S. 218.
[4]) M. L. Dundon, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 2569.

diminished by an electrical charge or adsorption effect on the surface."

Diese Erklärung wird gestützt von den theoretischen Ausführungen von W. C. McLewis[1]) und denen von L. F. Knapp[2]).

B. Das Versuchsverfahren.

5. Das Leitvermögen unserer Lösungen ermittelten wir nach dem bekannten Verfahren von F. Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon, unter Zuschaltung eines Kondensators. Für Einzelheiten verweisen wir auf die Doktordissertation von J. J. A. Blekkingh jun.[3]), welche wir hier fernerhin mit den Buchstaben D.B. bezeichnen werden. Der geeichte Brückendraht war durch Zusatz von zwei Manganindrahtrollen auf 10 m gebracht[4]). Sämtliche Widerstände waren geeicht. Die Temperatur (25·00° C) ließ sich mittels eines größeren Regulators (Inhalt 500 cm³), welcher mit Tetrachloräthan gefüllt war, innerhalb 0·005° C konstant halten. Das verwendete Beckmannsche Thermometer (in 0·01° C geteilt) war mit einem in 0·1° C geteilten, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg geeichten Normalthermometer verglichen worden.

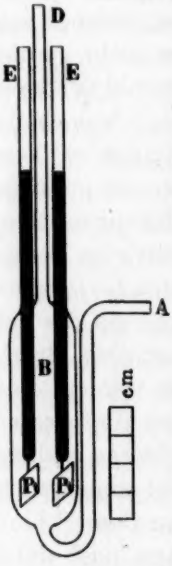

Abb. 1.

6. Unsere Widerstandsgefäße (Abb. 1), welche wir mit den Nummern 1 bzw. 2 bezeichnen, waren aus sog. Fischer-Glas hergestellt. Nach gründlicher Reinigung kochten wir sie während etwa 20 Stunden mit destilliertem Wasser aus. Nr. 1 verwendeten wir ausschließlich zur Bestimmung des Leitvermögens der Bariumsulfatlösungen bzw. der Suspensionen dieses Salzes, während Nr. 2 ausschließlich dazu diente, das Leitvermögen des verwendeten Wassers in jedem Falle aufs neue festzustellen. Das Gefäß faßte etwa 35 cm³, die Platinelektroden von je 1 cm² waren etwa 8 mm voneinander entfernt. Die Widerstandskapazität dieser Gefäße blieb während der Untersuchung, welche mehr als 1 Jahr in Anspruch nahm, völlig unverändert, auch nach der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100° C, welche erforderlich war, um die letzten Spuren von $BaSO_4$ von der inneren Glaswand zu entfernen. Wir platinierten die Elektroden schwach (nach Lummer und Kurlbaum). Nach kathodischer Polarisation in verdünnter Schwefelsäure dauerte es noch mehrere Tage, bevor die Kapazität wieder konstant wurde, un-

[1]) W. C. McLewis, Kolloid-Z. 5 (1909) 91. [2]) L. F. Knapp, Trans. Faraday Soc. 17 (1921/22) 457. [3]) Diss. Utrecht 1938. [4]) Bei der Bestimmung des sehr geringen Leitvermögens des verwendeten Wassers und der gesättigten Bariumsulfatlösungen verlängerten wir den Brückendraht (Platin) nur an einer Seite, um in dieser Weise den Stand des Schleifkontaktes, bei welchem das Tonminimum eintrat, auf den Platindraht halten zu können. In diesem Falle beträgt die Länge des Meßdrahtes 5·5 m; die Genauigkeit der Messung ist dann noch eine sehr genügende. Das Tonminimum ließ sich bis auf 0·1 bis 0·2 mm scharf ermitteln.

geachtet des häufigen Spülens mit heißem bzw. kaltem Wasser. Die Kapazität stellten wir fest mittels Chlorkaliumlösungen, welche 0·01 bzw. 0·02 norm. waren. Dieselbe ergab sich zu: 0·3940 cm^{-1} (Gefäß Nr. 1) und 0·3691 cm^{-1} (Gefäß Nr. 2).

Bei den Messungen füllten wir das Widerstandsgefäß fast völlig mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Geringe Höhendifferenzen im Stande derselben (bis etwa 1 cm von oben) übten keinen Einfluß auf den gemessenen Widerstand.

An die Rohre *A* und *D* schlossen wir längere, gereinigte Gummischläuche an, welche auf der anderen Seite geschlossen waren. Durch abwechselndes Zusammendrücken und Freigeben derselben ließ sich der Inhalt des Widerstandsgefäßes in Bewegung setzen.

Der Widerstand in derartigen geschlossenen Apparaten blieb während mehrerer Tage konstant; selbst nach 2 Monaten hatte das Leitvermögen unseres doppelt destillierten Wassers nur eine Zunahme von 15% erlitten.

7. Die Gefäße standen in dem Thermostaten stets in einem Stativ unter Wasser. Nachdem wir die zu untersuchende gesättigte Lösung in ausgedämpften, dickwandigen Fläschchen im Schüttelapparat (vgl. D.B., S. 60ff.) hergestellt hatten, preßten wir dieselbe (ohne zu filtrieren) mittels eines Gummiballons in das Widerstandsgefäß. Bei den Versuchen, in denen nicht geschüttelt war, saugten wir die Lösung mittels einer Wasserluftpumpe ohne weiteres in das Gefäß. In derselben Art und Weise entfernten wir die Lösung und spülten das Gefäß mit doppelt destilliertem Wasser aus. Nach dem Füllen verschlossen wir das Gefäß sofort und schritten zur Messung.

Die Genauigkeit derselben betrug $0·01 \cdot 10^{-6}$ mho/cm; ihre Reproduzierbarkeit geht indes nur bis etwa $0·1 \cdot 10^{-6}$ mho/cm, da die geringste Verunreinigung (CO_2, NH_3 aus der Atmosphäre) infolge des äußerst geringen Leitvermögens des Wassers und der Bariumsulfatlösungen, einen sehr großen Einfluß übt.

C. Die verwendeten Stoffe.

1. Das Wasser.

8. Während wir betreffs Einzelheiten auf D.B. (S. 85 bis 88) hinweisen, bemerken wir hier nur kurz folgendes. Nach vielen Vorversuchen gelang es uns, ein für unsere Zwecke vorzüglich brauchbares Wasser zu bereiten, dessen Leitvermögen gering und während längerer Zeit konstant war. Wir erhielten es durch Destillation größerer Mengen aus einem kupfernen Kessel und darauffolgender Destillation unter Verwendung eines silbernen Kühlers. Das erste so erhaltene Liter wurde nicht verwendet. Nachdem das Destillat während einiger Zeit ruhig gestanden hatte (in einem Kolben aus Jenaer Glas), war seine Leitfähigkeit (abhängig von der Temperatur des Zimmers, d. h. von der Tatsache, ob es viel bzw. wenig Gase enthielt) $1·20$ bis $1·70 \cdot 10^{-6}$ mho/cm. An einem heißen Sommertage erreichten wir Werte bis $0·80 \cdot 10^{-6}$ mho/cm. Das Leitvermögen blieb sehr konstant. Es wurde bei jedem Versuch mittels des Gefäßes Nr. 2 festgestellt und bei der betreffenden Sulfatlösung in Rechnung gezogen.

2. Das Bariumsulfat.

9. Nach vielen vergeblichen Versuchen, ein chemisch reines $BaSO_4$ darzustellen (vgl. D.B., S. 88 bis 89 und 92 bis 93), schlugen wir

folgenden Weg ein, der zum Ziel führte: Wir stellten uns zunächst aus $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (pro analysi) und reiner, konzentrierter Schwefelsäure Lösungen her, welche genau 2 norm. waren. Meistens tropften wir die Chloridlösung bei Zimmertemperatur unter stetem Rühren zu der verdünnten Schwefelsäure. Sowohl in diesem Falle, wie auch bei Verwendung von heißen Lösungen (90°), ist der gebildete Niederschlag stark verunreinigt. Durch häufiges Dekantieren (20 mal) pro Tag mit kaltem bzw. warmem Wasser, oder längerem Kochen mit Wasser, läßt sich die Reinigung des Niederschlages nicht erzielen. Daß derselbe stets Chlorid enthielt, falls er mittels $BaCl_2$ dargestellt wurde, wiesen wir nach dem HULETT-DUSCHAKschen Verfahren nach. Zu diesem Zwecke lösten wir das Sulfat in konzentrierter, heißer Schwefelsäure und leiteten durch diese Lösung in dem in Abb. 2 abgebildeten Apparat, der in einem Wasserbade auf 100° C gehalten wurde, während 2 Stunden Luft. Bei *A* schlossen wir eine Waschflasche mit titrierter Silbernitratlösung an, und hinter derselben eine zweite zur Kontrolle. Nachdem das gebildete *HCl* aus *B* in die Silberlösung getrieben war, titrierten wir letztere nach VOLHARD. So fanden wir, daß unser $BaSO_4$ etwa 0·25% Bariumchlorid enthielt.

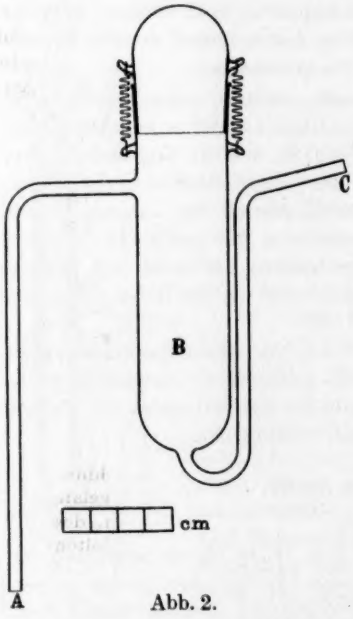

Abb. 2.

10. Zwecks weiterer Reinigung des Sulfats verfuhren wir nunmehr folgendermaßen: Wir entfernten die chlorfreie Lösung des Sulfats in Schwefelsäure aus *B* und tropften unter stetem Rühren, Wasser in diese Lösung (dieses Wasser war zu Leitfähigkeitsbestimmungen hergestellt worden). Nachdem sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hatte, dekantierten wir die überstehende Flüssigkeit täglich während 1 bis 2 Wochen. Sodann trockneten wir den Niederschlag, glühten ihn im Platintiegel zunächst vorsichtig, wobei deutlich Schwefelsäurenebel entwichen, pulverten denselben mehrmals, und glühten ihn im Platintiegel im elektrischen Ofen während etwa 5 Stunden bei etwa 800° C. Eine zu hohe Temperatur ist dabei zu

vermeiden, weil das Sulfat dann merklich zu dissoziieren anfängt. Die größeren Stücke des Sulfats, welche in dieser Weise erhalten wurden, behandelten wir mehrere Male mit „Leitfähigkeitswasser", welches durch Dekantieren entfernt wurde. Sie wurden unter derartigem Wasser aufbewahrt. Daß $BaCl_2$ in dem Niederschlage nunmehr nicht vorhanden war, stellten wir nach dem HULETT-DUSCHAKschen Verfahren fest.

11. Das beste Kriterium für die chemische und physikalische Reinheit des verwendeten Bariumsulfats ist aber das elektrische Leitvermögen der gesättigten Lösung desselben, welcher man überschüssigen Bodenkörper zugesetzt hat. Ist dieses Leitvermögen gering und ändert es sich nicht mit der Zeit, so darf man auf die Reinheit des Präparates schließen. Bei unseren sehr zahlreichen Versuchen haben wir dementsprechend das elektrische Leitvermögen der gesättigten Lösung (mit Bodenkörper) als Maß für die Reinheit des Sulfats benutzt. Bei den ersten Messungen betrug es für die gesättigten Lösungen eines Präparates, welches mehrere Male gewaschen war, etwa $10{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ mho/cm und stieg bei ruhigem Stehen der Lösung im Laufe eines Tages auf $20{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ mho/cm. Von dieser Größenordnung war auch das Leitvermögen in den Versuchen von M. L. DUNDON[1]) und in denen anderer Forscher auf diesem Gebiet. Es bleibt sehr merkwürdig, daß die Schlußfolgerungen, welche man aus Versuchen an derartigen Präparaten gezogen hat, ohne weiteres in die Literatur und in die Lehrbücher übernommen wurden. Das Leitvermögen der bei 25·00° C gesättigten Lösung des von uns verwendeten, reinen Bariumsulfats betrug 4·0 bis $4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ mho/cm und war selbst nach 2 Monaten unverändert geblieben. Bringt man die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers in Rechnung, so fällt dieser Wert[2]) auf $3{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ mho/cm.

[1]) M. L. DUNDON, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 2662. [2]) Über die physikalische Reinheit unserer Präparate ist folgendes zu bemerken: Bekanntlich (vgl. ERNST COHEN und J. W. A. VAN HENGEL, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 179) bildet sich beim Niederschlagen eines Stoffes sehr häufig zunächst die metastabile Form desselben; der gebildete Niederschlag kann während sehr langer Zeit die beiden Formen nebeneinander enthalten. Nun besitzt nach W. GRAHMAN (Z. anorg. allg. Chem. **81** (1913) 257) das Bariumsulfat einen Umwandlungspunkt bei 1150° C. Wir haben nun untersucht, ob unsere Präparate Gemische mehrerer Modifikationen darstellten. Die dilatometrische Untersuchung ergab ein negatives Resultat (vgl. D.B., S. 89). Vgl. jedoch auch A. L. TH. MOESVELD, Proc. Acad. Amsterdam **40** (1937) 155; auch Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 455.

12. Die Dimensionen der Teilchen des Bodenkörpers der untersuchten gesättigten Lösungen ermittelten wir mehrmals auf mikroskopischem Wege. Wir stellten den Durchschnitt der kleinsten Teilchen bei 70maliger Vergrößerung (oder mehr) fest, und nahmen den Mittelwert einer größeren Anzahl Messungen als Kriterium. Die Okularskala hatten wir zuvor mit einem in 0·01 mm geteilten Objektmikrometer von Carl Zeiß kontrolliert. Es stellte sich heraus, daß die Kristalle, welche sich beim sehr langsamen Eintropfen einer 0·01 norm. Bariumhydroxydlösung und einer gleichkonzentrierten Schwefelsäurelösung in destilliertes Wasser gebildet hatten, aus ziemlich großen, durchsichtigen Blöckchen bestanden, deren Durchschnitt etwa 5 bis 10 μ betrug.

Beim Diffundieren (während 6 Wochen) einer 0·01 norm. Schwefelsäure durch Pergamentpapier in eine äquivalente Menge einer 0·01 norm. Bariumhydroxydlösung erhielten wir Kristalle von 250 μ und darüber.

Beim Schütteln größerer Konglomerate des Bariumsulfats, welche sich beim Glühen des Materials gebildet hatten (vgl. § 10), bröckelten von diesen stets größere bzw. kleinere Teilchen ab, so daß sich ein heterodisperses Gemisch bildete. Einzelne Teilchen waren dann noch 50 μ dick, aber es stellte sich heraus, daß die größeren Teilchen aus vielen kleineren aufgebaut waren, welche aneinander hafteten.

Nachdem die betreffende Flüssigkeit während 4 Stunden ruhig gestanden hatte, waren die meisten der darin noch schwebenden Teilchen bereits kleiner als 1 μ. In vielen Fällen dauerte es 10 bis 20 Stunden bevor die Flüssigkeit völlig klar war. Aus der Tatsache, daß eine so lange Zeit zur Klärung erforderlich war, läßt sich schließen, daß jedenfalls Teilchen vorhanden waren, deren Dimension weniger als 1 μ betrug.

13. Nachdem wir oben die Art und Weise beschrieben haben, in welcher es uns gelang, chemisch- und physikalisch-reines Bariumsulfat darzustellen, wollen wir nunmehr die Ergebnisse unserer Messungen des Leitvermögens der (bei 25·00° C) gesättigten Lösungen dieses Sulfats näher erörtern. Es handelt sich dabei also um Teilchen, welche nach der Gleichung von Wi. Ostwald und Freundlich eine meßbar größere Löslichkeit aufweisen müßten, und dementsprechend müßten auch deren gesättigten Lösungen ein meßbar größeres Leitvermögen besitzen.

D. Die ersten Leitfähigkeitsversuche mit den gesättigten Lösungen des reinen Bariumsulfats.

a) Die gesättigte Lösung hat sich durch Diffusion gebildet.

14. Unsere Tabelle 1 enthält die Werte des Leitvermögens (bei 25·00° C) der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung.

Tabelle 1. Elektrisches Leitvermögen gesättigter Bariumsulfatlösungen bei 25·00° C. Die Lösung wurde in einem geschlossenen Schüttelgefäß (bzw. Gefäß) hergestellt.

Versuchs-Nr.	Anzahl Bestimmungen	Art und Weise, in der die Lösung hergestellt wurde	Leitvermögen in 10^{-6} mho/cm der Lösung (gem.)	des L.W.	der gesättigten Lösung (korrigiert)
58	10	Größere Stücke des reinen Bariumsulfats nach fünf- bis zehnmaligem Dekantieren, während 2 bis 50 Std. mit Wasser stehen lassen	4·36	1·48	2·88
59	20	L.W. während 1 bis 5 Tagen stehen lassen in einem Gefäß, in welchem sich auf der Innenwand eine dünne Schicht $BaSO_4$ befindet	4·37	1·41	2·96
60	5	Einige $BaSO_4$-Kristalle von 5 bis 20 μ nach fünfmaligem Dekantieren, geschüttelt mit 50 cm³ L.W. während 1 bis 2 Tagen	4·62	1·47	3·15
61	25	0·25 bis 2 g reines $BaSO_4$ nach fünf- bis zehnmaligem Dekantieren, geschüttelt mit 50 cm³ L.W. während 2 bis 50 Stunden, wobei Kristalle entstehen, welche viel kleiner als 1 μ sind	4·42	1·45	2·97
62	10	Wie Versuch 61	4·10	1·11	2·99

Das Mittel von 70 Bestimmungen ergab sich zu $2{\cdot}99 \cdot 10^{-6}$ mho/cm.

Die Versuche beziehen sich auf den Fall, daß die Lösung sich durch Diffusion gebildet hat. Um dies zu erreichen, verfuhren wir folgendermaßen: Etwa 2 g des aus größeren Stücken bestehenden, reinen Sulfats gaben wir in eine gründlich ausgedämpfte Flasche und setzten dem Präparat in mehreren Etappen frisch destilliertes Wasser zu, d. h. Wasser für Leitfähigkeitsbestimmungen. Wir werden dasselbe im folgenden mit den Buchstaben L.W. bezeichnen. Nach-

dem das Ganze während einiger Zeit im Thermostaten bei 25·00° C ruhig gestanden hatte, preßten wir die überstehende Flüssigkeit in das Widerstandsgefäß (wir deuten dieses mit den Buchstaben W.G. an), ohne vorheriges Filtrieren. Das W.G. war vorher mit L.W. gereinigt worden. Bei diesen Versuchen beobachteten wir die überraschende Erscheinung, daß, falls einmal festes Sulfat in dem W.G. gewesen ist, jenes auf der Glaswand stets eine häufig unsichtbare Schicht zurückläßt, welche sich selbst durch intensives Spülen mit Wasser nicht entfernen läßt.

Wir ließen das Wasser während eines Tages bzw. während mehrerer Tage ruhig in dem W.G. stehen oder brachten es, zwecks Erzielung schnellerer Sättigung, in Bewegung, wie in § 6 erörtert wurde. In dieser Weise bildet sich durch Diffusion (bzw. durch schwache Konvektion) eine gesättigte Lösung, welche praktisch keinen Bodenkörper enthält (Versuch 59). Die Bariumsulfatschicht auf der Wand ließ sich, wenn erwünscht, mittels heißer konzentrierter Schwefelsäure völlig entfernen.

b) Die gesättigte Lösung hat sich durch Schütteln gebildet.

15. Die Versuche 60, 61 und 62 (Tabelle 1) sind Schüttelversuche. Ist der Bodenkörper in genügender Menge vorhanden, so läßt sich die Sättigung innerhalb 1 bis 2 Stunden erreichen, sowohl in ungesättigten wie in übersättigten Lösungen des Sulfats.

Nachdem sich die gröberen Teile desselben zu Boden gesetzt hatten (eventuell durch Zentrifugieren), preßten wir, ohne zu filtrieren, die in den Versuchen 61 und 62 noch etwas trübe Flüssigkeit in unser W.G. Nr. 1. Jeder Versuch wurde 5 bis 25 mal wiederholt; nur die Mittelwerte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Abweichungen von diesen Mittelwerten betrugen höchstens $\pm 0{\cdot}15 \cdot 10^{-6}$ mho/cm.

Das zu jedem Versuch verwendete L.W. hatte, bevor es in das W.G. Nr. 2 gegeben wurde, möglichst dieselben Manipulationen durchgemacht, wie das zur betreffenden Lösung verwendete; es hatte während gleich langer Zeit in einem ähnlichen Gefäß gestanden, wie die Lösung, bzw. war während gleichlanger Zeit darin geschüttelt worden. Zu unserer Tabelle 1 ist noch folgendes zu bemerken: Der etwas höhere Wert (3·15) im Versuch 60 hängt wohl mit der Art und Weise der Darstellung des hier verwendeten Präparates zusammen, welche nach § 12 vorgenommen war. Hier ist eine geringe Verunreinigung der Kristalle nicht ausgeschlossen.

Den Wert 2·80 im Versuch 58 erhielten wir ohne Schütteln nach kurzer Zeit, so daß die Möglichkeit vorliegt, daß die Sättigung noch nicht völlig erreicht war.

Das allgemeine Ergebnis ist, daß sich irgendein Einfluß des Zerteilungsgrades des Bariumsulfats auf das elektrische Leitvermögen der gesättigten Lösung nicht nachweisen ließ.

E. Versuche mit nicht zerriebenem Bariumsulfat.

16. Zunächst stellten wir einige Versuche an, in denen die gesättigten Lösungen nicht, wie in unseren ersten Bestimmungen, in verschlossenen Gefäßen hergestellt wurden, sondern in einem offenen Becherglase an der Luft. In gleicher Weise führten wir auch die Versuche aus, in denen der Bodenkörper zerrieben wurde (vgl. unter F).

Tabelle 2. Elektrisches Leitvermögen gesättigter Bariumsulfatlösungen bei 25·00° C.
Das Sulfat war nicht zerrieben.

Versuchs-Nr.	Anzahl Bestimmungen	Art und Weise, in der die Lösung hergestellt wurde	Leitvermögen in 10^{-6} mho/cm der Lösung (gem.)	des L.W.	der gesättigten Lösung (korrigiert)	Mittel
63	4	Filtriert, bzw. nicht filtriert in ein von $BaSO_4$ befreites Widerstandsgefäß	3·58	1·33	2·25	
64	5	Nicht filtrierte Suspension in einem Widerstandsgefäß mit einer dünnen Schicht von $BaSO_4$ auf der Innenwand	4·60	1·50	3·10	
65	3	Lösung filtriert durch ein Glasfilter G 4 bzw. G 5 in ein Widerstandsgefäß mit einer dünnen Schicht von $BaSO_4$ auf der Innenwand	4·48	1·46	3·02	3·06

Die Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Versuche mit nicht zerriebenem $BaSO_4$. Es ergab sich ein etwas höheres Leitvermögen, doch ersehen wir aus den Versuchen 64 und 65, daß der Mittelwert ($3·06 \cdot 10^{-6}$ mho/cm) innerhalb der Versuchsfehler mit dem der Tabelle 1 übereinstimmt ($2·99 \cdot 10^{-6}$ mho/cm). Diese Werte wurden nach kurzer Zeit erreicht (20 Minuten), waren auch nach 3 Tagen unver-

ändert geblieben und wurden erhalten, indem wir die Lösung bzw. die Suspension des Sulfats in unser W.G. brachten, auf dessen Innenwand sich eine äußerst dünne Schicht des Sulfats abgelagert hatte.

a) Ionenadsorption an den Elektroden.

17. Brachte man die Lösung in ein gründlich gereinigtes W.G., aus dem diese Schicht mittels heißer konzentrierter Schwefelsäure entfernt war, und letztere durch andauerndes Spülen mit L.W., so war das elektrische Leitvermögen der Lösung viel geringer, wie aus den Versuchen 63 (Tabelle 2), 69 (Tabelle 4) und 73 (Tabelle 5) ersichtlich ist. Dasselbe blieb konstant und war etwa um $0{\cdot}89 \cdot 10^{-6}$ mho/cm niedriger als der Normalwert, falls wir die Lösung durch ein Glasfilter (siehe unten) in das W.G. filtrierten.

Eine nichtfiltrierte Suspension ergab, wenn dieselbe in ein gereinigtes W.G. gegeben wurde, ebenfalls einen geringeren Anfangswert; dieser stieg indes in 1 bis 2 Stunden, in kürzerer Zeit, wenn wir die Flüssigkeit in dem W.G. in Bewegung brachten (vgl. § 6), bis zu dem Normalwert der bei 25·00° C gesättigten Lösung.

Da die Sättigung innerhalb relativ kurzer Zeit erreicht wurde, erklären wir das Eintreten dieses niederen Wertes, welcher auftritt, wenn die Lösung bzw. die Suspension in ein gründlich gereinigtes W.G. gegeben wird, durch eine Ionenadsorption an den platinierten Elektroden. Dabei verschwinden Ionen aus der Lösung, und infolgedessen nimmt die Leitfähigkeit derselben ab. Bringt man eine Suspension in das W.G., so kann neues Bariumsulfat in Lösung treten, und es bildet sich nach einiger Zeit wieder eine gesättigte Lösung, während bei einer richtig filtrierten Lösung das Leitvermögen niedrig bleiben wird.

Unsere Versuche lassen sich demnach am besten in einem W.G. ausführen, auf dessen Innenwand sich bereits eine dünne Schicht von Bariumsulfat befindet.

Bei richtig filtrierten Lösungen ist es notwendig, ein derart vorbereitetes W.G. zu benutzen. Dann haben die Elektroden bereits eine genügende Menge des Sulfats adsorbiert, so daß man dann das richtige Leitvermögen der gesättigten Lösung mißt.

b) Nichtfiltrierte Suspensionen.

18. Zunächst stellten wir einige Versuche an (Nr. 64, Tabelle 2), in welchen die Suspension ohne vorangehende Filtrierung in das W.G. gebracht wurde.

c) Filtrierte Lösungen.

19. In Versuch 65 filtrierten wir die Lösung durch ein Glasfilter. Dabei kam ein sorgfältigst mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure behandeltes Filter aus Jenaer Glas zur Verwendung, durch welches sodann L.W. gesaugt wurde. Die Poren der verwendeten Filter hatten einen mittleren Durchmesser von 5 bzw. 1 μ. Das Glasfilter G 5, ein sogenanntes Bakterienfilter, besteht aus einer Filterplatte mit sehr kleinen Poren (im Mittel: Durchmesser 1 μ), welches sich auf einer zweiten (G 3), mit größeren Poren befindet.

Man erzielt in dieser Art und Weise eine ziemlich befriedigende Trennung der Lösung von dem Bodenkörper, ohne irgendwelche Verunreinigung in die Lösung zu bringen. Ein derartiges Glasfilter wurde stets für einen blinden Versuch mit L.W. benutzt.

Da während des Absaugens durch das Filter auch Gase aus der Flüssigkeit entweichen, war deren Leitvermögen nach dem Filtrieren geringer geworden. Es steigt indes beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit, da dieselbe dann wieder Gase aufnimmt. Das Verhalten der Lösung und das des L.W. im blinden Versuch war indes das nämliche. Bei jeder Bestimmung hatte das verwendete L.W. dieselbe Vorgeschichte wie die Lösung; das Leitvermögen dieses Wassers ermittelten wir im W.G. Nr. 2.

Die Lösung brachten wir mittels einer Wasserstrahlpumpe in das W.G. Jede Bestimmung wurde mehrmals wiederholt; nur die Mittelwerte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Meistens betrug die Abweichung vom Mittelwert höchstens $0{\cdot}15 \cdot 10^{-6}$ mho/cm; im Versuch 63 stieg dieselbe indes auf das Doppelte.

F. Versuche mit zerriebenem Bariumsulfat.

a) Das Zerreibungsverfahren.

20. Bevor wir das trockene $BaSO_4$, welches wir, gegen Staub geschützt, im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrten, in eine bei 25·00° C gesättigte Lösung des Sulfats brachten, zerrieben wir es in jedem Versuch während 10 Minuten in einem gründlich gereinigten Achatmörser. Dieser war in konzentrierter Schwefelsäure, sodann mehrmals in siedendem Wasser erhitzt, und unmittelbar vor der Benutzung mit Wasserdampf behandelt worden.

Wie bereits in § 2 erörtert wurde, ist auch, wenn man ein völlig reines Präparat verwendet, von vornherein zu erwarten, daß beim Zusetzen desselben als feines Pulver zur gesättigten Lösung des

Sulfats, das elektrische Leitvermögen der Lösung zunächst einen hohen Wert annehmen und sodann langsam fallen wird. Unser reines Bariumsulfat zeigte tatsächlich dieses Verhalten. Daß sich diese Erscheinung nicht durch die Gegenwart einer Verunreinigung im Innern der Kristalle erklären läßt, ergibt sich aus der Tatsache, daß nach dem Zerreiben und darauf folgendem, mehrmaligem Dekantieren (wobei dann eine eventuell vorhandene Verunreinigung zum Verschwinden kommen müßte), und darauf folgendem Trocknen des Niederschlages sich stets wieder dasselbe Verhalten beobachten ließ. Selbst nach viermaligem Zerreiben und Dekantieren war das Leitvermögen der gesättigten Lösung nach abermaligem Zerreiben wiederum um ebensoviel höher, als nach dem ersten Male. Unser Präparat war somit rein, und das beschriebene Verhalten ist demnach durch den Zusatz des zerriebenen Sulfats zur gesättigten Lösung hervorgerufen.

21. Das Zerreiben führten wir sowohl unter Zusatz von Quarzpulver, wie auch ohne dieses Pulver aus. Letzteres war sorgfältigst durch Behandeln mit heißer Salzsäure und darauffolgendes, öfteres Dekantieren mit Wasser von Herrn Dr. chem. H. L. Röder dargestellt worden, dem wir auch an dieser Stelle dafür unseren Dank aussprechen.

In blinden Versuchen, in welchen das Quarzpulver für sich im Mörser zerrieben und sodann in L.W. gebracht wurde, fanden wir, daß das Pulver nur äußerst wenig verunreinigt war.

Sämtliche Versuche führten wir mit je 0·3 g einer ein für allemal gereinigten Portion des Quarzes aus, welche stets zu 150 cm^3 L.W. gegeben wurden. In dieser Weise ließen sich ziemlich befriedigende, reproduzierbare Resultate erzielen. Das Leitvermögen des L.W., welches 1·40 betrug, ergab sich nach dem „Reiben" im Mörser ohne Quarz zu etwa 1·60, und nach Zusatz des zerriebenen Quarzes zu 2·00 (bzw. etwas mehr) $\cdot 10^{-6}$ mho/cm.

b) Nichtfiltrierte Suspensionen.

22. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse aufgeführt, welche wir mit nichtfiltrierten Suspensionen unseres zerriebenen Bariumsulfats erhielten. Stets gaben wir das trockene, zerriebene Sulfat in 150 cm^3 einer bei 25·00° C gesättigten Lösung, welche sich in einem Becherglase befand. Da die Werte des Leitvermögens nicht konstant waren, sondern im Laufe von 1 bis 2 Tagen auf 3·00 bis $3{\cdot}15 \cdot 10^{-6}$ mho/cm

Tabelle 3. Elektrisches Leitvermögen gesättigter Bariumsulfatlösungen bei 25·00° C. Trocken verriebenes Sulfat zugesetzt; die Suspensionen wurden nicht filtriert.

Versuchs-Nr.	Anzahl Bestimmungen	Zerriebene Stoffe	Nach 20 Minuten war das Leitvermögen 10^{-6} mho/cm der Lösung (gem.)	des L.W.	der gesättigten Lösung (korrigiert)
66	4	0·1 bis 0·3 g Bariumsulfat ohne Quarz	5·25	1·55	3·70
67	4	0·4 bis 0·7 g Bariumsulfat ohne Quarz	5·52	1·63	3·89
68	5	0·7 g Bariumsulfat + 0·7 g Quarzpulver	5·80	2·00	3·80

fielen, geben wir in den Tabellen 3, 4 und 5 stets die Werte des Leitvermögens, welche wir fanden, nachdem das Pulver sich während 20 Minuten in der gesättigten Lösung bei 25·00° C befunden hatte. Wir brachten die Flüssigkeit, welche in diesen Versuchen stark getrübt war, in derselben Weise in das W.G., als in denen, deren Ergebnis in Tabelle 2 aufgeführt wurde.

Auch hier betrug die Abweichung der Einzelbestimmungen von den in Tabelle 3 aufgeführten Mittelwerten höchstens $\pm 0{\cdot}15 \cdot 10^{-6}$ mho/cm. Die Versuche 66 und 67 ergeben, daß die Menge des zugesetzten, zerriebenen $BaSO_4$, einen geringen Unterschied zwischen den Anfangswerten des Leitvermögens der gesättigten Lösung bedingt.

c) Filtrierte gesättigte Lösungen.

α) Bariumsulfat ohne Quarz zerrieben.

23. Wir versuchten, mittels Filtrierung durch die in § 6 beschriebenen Glasfilter G 4 und G 5 den zerriebenen Bodenkörper völlig bzw. teilweise wieder von der Lösung zu trennen, und auf diesem Wege den zeitweiligen Überschuß der *Ba*-Ionen der Lösung zu entziehen (vgl. § 2 und 3). Bei dieser Trennung werden die zum Bodenkörper gehörigen Gegenionen auf dem Filter zurückbleiben.

In Tabelle 4 sind die Versuche verzeichnet, bei welchen der Bodenkörper ohne Quarz zerrieben wurde. Wir verwendeten hierbei stets 0·1 g $BaSO_4$, das wir nach 10 Minuten Reiben im Achatmörser in 150 cm³ einer bei 25·00° C gesättigten Lösung gaben. Dieselbe wurde sodann filtriert. Tatsächlich waren die so erhaltenen Werte

Tabelle 4. Elektrisches Leitvermögen gesättigter Bariumsulfatlösungen bei 25·00° C. Nach Zusatz von $BaSO_4$, welches ohne Quarz zerrieben war, und nachfolgender Filtrierung.

Versuchs-Nr.	Art und Weise, in der die Lösung hergestellt wurde	Nach 20 Minuten beträgt das Leitvermögen 10^{-6} mho/cm der Lösung (gem.)	des L.W.	der gesättigten Lösung (korrigiert)	Mittel
69	Filtriert durch Filter G 5 in ein gereinigtes Widerstandsgefäß	3·62	1·25	2·37	
70	Filtriert durch Filter G 4 in ein Widerstandsgefäß mit $BaSO_4$ auf der Innenwand	5·06	1·82	3·24	
71	Wie in Versuch 70	4·83	1·64	3·19	3·17
72	Filtriert durch Filter G 5 in ein Widerstandsgefäß mit $BaSO_4$ auf der Innenwand	4·36	1·29	3·07	

viel niedriger als im Versuch 67 der Tabelle 3; auch waren sie konstant. Es ist uns somit gelungen, in diesem Falle den Bodenkörper völlig von der Lösung zu trennen. Der Mittelwert (3·17) stimmt fast ganz überein mit dem der Tabelle 2 (3·07), und demjenigen der Tabelle 1 (2·97). Die Tatsache, daß im Versuch 69 ein geringerer Wert gefunden wurde, welcher konstant blieb, sowie der geringe Wert im Versuch 73 (Tabelle 5), läßt sich, wie oben (§ 17) bereits betont wurde, durch Ionenadsorption an den platinierten Elektroden des gereinigten W.G. erklären.

β) Bariumsulfat mit Quarzpulver zerrieben.

24. In derselben Weise wie oben beschrieben stellten wir einige Versuche an, bei denen stets 0·7 g $BaSO_4$ mit 0·3 g Quarzpulver im Achatmörser verrieben wurden. Nachdem die Lösung filtriert war, ermittelten wir das Leitvermögen derselben aufs neue, und zwar, nachdem das zerriebene Pulver während 20 Minuten mit 150 cm^3 einer bei 25·00° C gesättigten Lösung in Berührung geblieben war.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß nunmehr die Trennung des zerriebenen Bodenkörpers von der Lösung nur teilweise stattgefunden hat. Bei Verwendung des Glasfilters G 4 (mittlere Porenweite 5 μ) und des Glasfilters G 5 (mittlere Porenweite 1 μ) geht ein ziemlich großer Teil des Boden-

Tabelle 5. Elektrisches Leitvermögen gesättigter Bariumsulfatlösungen bei 25·00° C. Nach Zusatz von $BaSO_4$, welches mit Quarz zerrieben war, und nachfolgender Filtrierung.

Versuchs-Nr.	Art und Weise, in der die Lösung hergestellt wurde	Nach 20 Minuten beträgt das Leitvermögen 10^{-6} mho/cm der Lösung (gem.)	des L.W.	der gesättigten Lösung (korrigiert)	Mittel
73	Filtriert durch Filter G 5 in ein gereinigtes Widerstandsgefäß	4·60	1·96	2·64	
74	Filtriert durch Filter G 4 in ein Widerstandsgefäß mit $BaSO_4$ auf der Innenwand	6·06	2·42	3·64	
75	Wie Versuch 74	6·07	2·44	3·63	3·66
76	Wie Versuch 74	5·73	2·01	3·72	
77	Filtriert durch Filter G 5 in ein Widerstandsgefäß mit $BaSO_4$ auf der Innenwand	5·46	2·02	3·44	
78	Wie Versuch 77	5·54	2·10	3·44	3·44

körpers, der mittels des Quarzpulvers sehr stark zerrieben ist, noch durch das Filter und erteilt der Lösung ein größeres Leitvermögen. Es zeigt sich somit, daß der Dispersitätseffekt ein scheinbar größeres Leitvermögen hervorruft.

Vergleicht man den Versuch 68 (Tabelle 3), in welchem nicht filtriert wurde, mit demjenigen der Tabelle 5, wo dies wohl der Fall war, und zwar durch ein Filter G 4 oder ein Filter G 5, so finden wir als Mittelwert des Leitvermögens nach 20 Minuten 3·80, 3·66 bzw. $3·44 \cdot 10^{-6}$ mho/cm. Nachdem die Lösung 1 bis 2 Tage gestanden hatte, war das Leitvermögen in sämtlichen drei Fällen auf 3·00 bis $3·15 \cdot 10^{-6}$ mho/cm gefallen.

Es tritt somit sehr ausgesprochen der Einfluß des Filtrierens zutage. Wäre es möglich, den Bodenkörper in idealer Weise von der Lösung zu trennen, so würde auch sofort (nach 20 Minuten) das Leitvermögen ein niedriges sein, wie es nahezu bei den Versuchen der Tabelle 4 der Fall ist.

Wir glauben dementsprechend aus unseren Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, daß sich ein Einfluß des Dispersitätsgrades des Bariumsulfats, auch nach dem Zerreiben mit oder ohne Quarzpulver, auf das elektrische Leitvermögen der vom Bodenkörper völlig

befreiten, gesättigten Lösung nicht nachweisen läßt. Dasselbe gilt somit für einen solchen Einfluß auf die Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasser.

Wir wenden uns nunmehr den Versuchen zu, welche nicht allein dieses Ergebnis auf polarographischem Wege erhärteten, sondern uns auch instand setzten, die Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasser quantitativ zu ermitteln. Dieselben wurden gleichfalls bei 25·00° C ausgeführt.

G. Polarographische Analyse von bei 25·00° C gesättigten Lösungen des Bariumsulfats.

a) Die Apparatur.

25. Eine Beschreibung des auch von uns verwendeten Verfahrens gibt J. Heyrovský in dem Kapitel „Polarographie" des Werkes „Physikalische Methoden der analytischen Chemie" von W. Böttger, Leipzig 1936, S. 260 bis 323. Für weitere Angaben verweisen wir auf D.B., S. 105ff.[1]).

Der von uns verwendete Apparat von Heyrovský war von der Firma V. und J. Nejedlý in Prag verfertigt. Das benutzte Spulengalvanometer war nach Julius[2]) erschütterungsfrei aufgehängt. Es ließen sich bei maximaler Empfindlichkeit Stromstärken bis 10^{-9} A bestimmen. Die weiter unten abgebildeten Polarogramme sind in ihrer ursprünglichen Größe reproduziert worden (Empfindlichkeit des Galvanometers 2/3). Unsere Tropfelektrode bestand aus einer mit doppelt destilliertem Quecksilber gefüllten Kapillare aus Jenaer Glas, welche zu einer feinen Spitze ausgezogen war. Wir verwandten bei sämtlichen Versuchen dieselbe Kapillare, während das Quecksilbergefäß des Apparates sich stets 64 cm über dem unteren Ende derselben befand. In dieser Weise war es möglich, reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen; dies ergibt sich aus unseren Abbildungen, welche sich auf Versuche beziehen, in denen stets zweimal dieselbe Lösung polarographiert wurde. Das Quecksilber aus dem Behälter strömte langsam durch einen gründlich gereinigten, 1 m langen, dickwandigen Schlauch aus transparentem Pararubber zur Kapillare.

---

[1]) Neuere Literatur: „De polarographische methode met de druppelende kwikelectrode ten dienste van het pharmaceutisch onderzeok" door J. Maas. Diss., Amsterdam 1937; sowie auch: H. Hohn, Chemische Analyse mit dem Polarographen. Berlin 1937. [2]) Julius, Ann. Physik (3) **56** (1895) 151.

b) Tetramethylammoniumjodid als indifferenter Elektrolyt.

26. Bei den Bestimmungen entfernten wir den Sauerstoff aus unseren Lösungen, indem wir während 1 bis 2 Stunden, in manchen Fällen auch während längerer Zeit, reinen Wasserstoff durch dieselben leiteten. Es wird nämlich der Sauerstoff eher abgeschieden (bei $-0{\cdot}4$ und $-1{\cdot}1$ Volt) als das Barium (bei $-1{\cdot}95$ Volt), was zu einer erhöhten Stromstärke Anlaß geben würde. Als indifferente Elektrolyten versuchten wir zunächst (nach J. Heyrovský) Lithiumchlorid bzw. Lithiumchlorat (die Abscheidung des Li^+ erfolgt bei $-2{\cdot}3$ Volt). Es gelang uns indes nicht, hiermit befriedigende Resultate zu erzielen, wohl infolge der in unseren Lithiumsalzen vorhandenen Verunreinigung. Aber auch ohne Zusatz eines indifferenten Elektrolyten gelang es uns nicht unser Ziel zu erreichen.

Dagegen stellte sich heraus, daß eine Lösung des Tetramethylammoniumjodids (dieselbe zeigt erst bei $-2{\cdot}6$ Volt eine ausgesprochene Leitfähigkeit) sich bei unseren Bestimmungen vorzüglich als indifferenter Elektrolyt eignete. Zwar enthielt das Präparat (pro analysi) von Kahlbaum, auch nach sorgfältigem Umkristallisieren aus L.W., noch Spuren H^+- (?) und NH_4-Ionen, wie sich aus Abb. 3 aus der Abweichung von einer geraden Linie ergibt, welche bereits bei $-1{\cdot}6$ Volt anfängt, sowie aus der schwachen Welle bei $-2{\cdot}1$ Volt.

Wir stellten uns eine $0{\cdot}01$ norm. Lösung des Jodids in L.W. her und gaben stets 45 cm^3 der zu analysierenden Lösung zu 5 cm^3 dieser Jodidlösung. Von dieser Mischung brachten wir etwa 20 cm^3 in das W.G. und leiteten sodann während wenigstens 1 Stunde, Wasserstoff durch diese Lösung.

Bei sämtlichen Versuchen ist die Endkonzentration somit $0{\cdot}001$ norm. an Tetramethylammoniumjodid. Unsere Abb. 3 stellt das Ergebnis des blinden Versuches mit dieser Lösung dar.

Ein äußerlich ziemlich sorgfältig gereinigtes Glasfilter gibt beim Filtrieren von L.W. durch dasselbe noch Ba^{2+}-Ionen an das Wasser ab, welche von vorher auf diesem Filter filtriertem Bariumsulfat herrührten. Dies zeigt sich deutlich in Abb. 4 an der schwachen Welle bei $-1{\cdot}95$ Volt. Wird das Glasfilter aber mit warmer, konzentrierter Schwefelsäure behandelt und sodann gründlich mit L.W. ausgewaschen, so erhält man ein mit Abb. 3 völlig identisches Polarogramm.

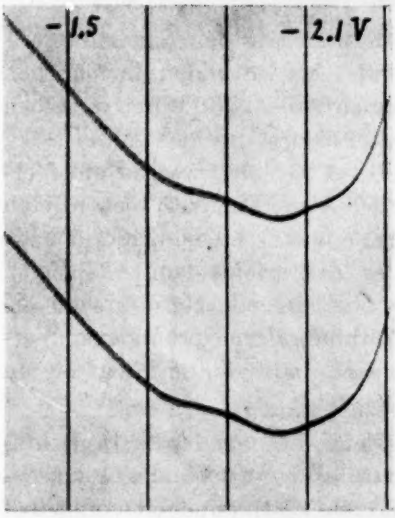

Abb. 3. 0·001 norm. Tetramethylammoniumjodidlösung bei 25·00° C.

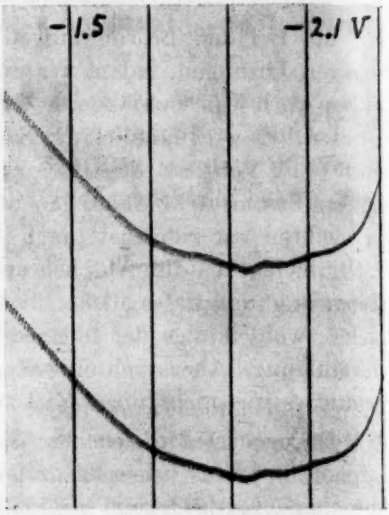

Abb. 4. Wasser, filtriert durch ein nicht gründlich gereinigtes Glasfilter, durch welches vorher eine $BaSO_4$-Lösung filtriert war.

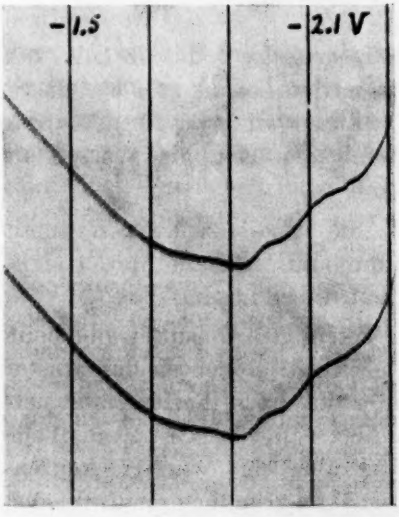

Abb. 5. 10^{-5} norm. Bariumchloridlösung.

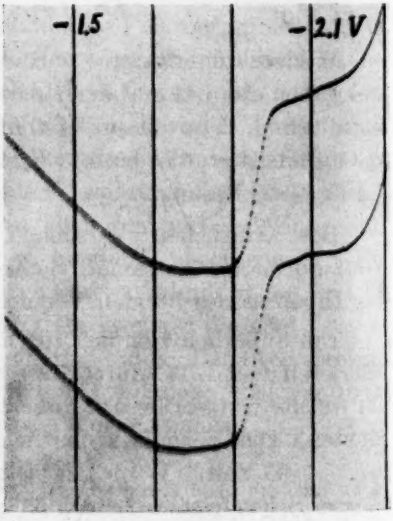

Abb. 6. $4 \cdot 10^{-5}$ norm. Bariumchloridlösung.

c) Die Eichung mit Bariumchloridlösungen.

27. Bevor wir das polarographische Verfahren auf gesättigte Bariumsulfatlösungen anwandten, analysierten wir auf diesem Wege einige Bariumchloridlösungen bekannter Konzentration. Zu diesem Zwecke stellten wir uns Lösungen desselben her, welche 10^{-5} norm. bzw. $4 \cdot 10^{-5}$ norm. waren. Wir benutzten $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (Kahlbaum, pro analysi), von welchem wir zunächst festgestellt hatten, daß es genau 2 Mol Kristallwasser enthielt. Zwar enthielt dieses Präparat 0·1% Sr^{2+}, sowie Ca^{2+}, doch hat dies für unseren Fall keine Bedeutung.

Die Abb. 5 und 6 zeigen die erhaltenen Polarogramme in ihren wahren Dimensionen.

d) Versuche mit filtrierten, gesättigten Bariumsulfatlösungen.

28. Wie bei den Messungen des elektrischen Leitvermögens dieser Lösungen beschrieben wurde, stellten wir uns Suspensionen von nicht zerriebenem, chemisch und physikalisch reinem $BaSO_4$ her, sowie solche des Sulfats, welches im Achatmörser zerrieben war. Im letzteren Falle verwandten wir stets 0·7 g des trockenen Sulfats, welches wir in 150 cm³ der gesättigten Lösung gaben. Sodann saugten wir die Suspension auf einem Glasfilter ab und setzten zu 45 cm³ des Filtrates so schnell als möglich 5 cm³ der 0·01 norm. Tetramethylammoniumjodidlösung.

Sollte die Konzentration des Ba^{2+} im Filtrat des zerriebenen Sulfats eventuell eine größere sein, so wird dieselbe durch dieses Verdünnen nicht mehr verschwinden können, da die Lösung ungesättigt geworden ist. Unsere Abb. 7 und 8 zeigen die Polarogramme der Lösungen, welche in der beschriebenen Art und Weise dargestellt wurden, mittels des nicht zerriebenen bzw. des zerriebenen Bariumsulfats.

Eine Differenz zwischen der Ba^{2+}-Ionenkonzentration in diesen und vielen anderen Versuchen war nicht nachweisbar, auch nicht dann, wenn die Lösung während einiger Zeit ruhig gestanden hatte.

29. Aus den Mittelwerten des Grenzstromes (der Höhe der Welle) und denen bei den Bariumchloridlösungen (Abb. 5 und 6) berechneten wir, daß die bei 25·00° C gesättigte $BaSO_4$-Lösung, $2{\cdot}08 \cdot 10^{-5}$ norm. ist, somit 2·43 mg gelöstes $BaSO_4$ pro Liter enthält. Dabei wurde angenommen, daß das in Lösung befindliche $BaSO_4$ völlig elektrolytisch

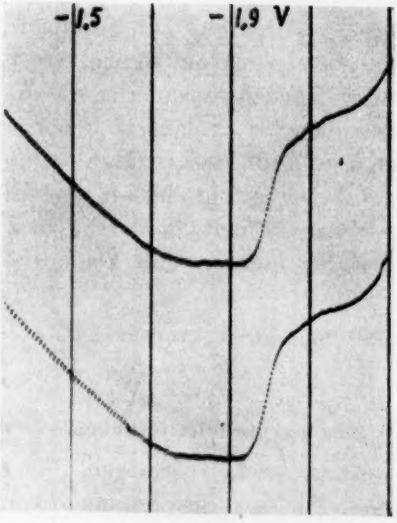

Abb. 7. Nicht zerriebenes $BaSO_4$.

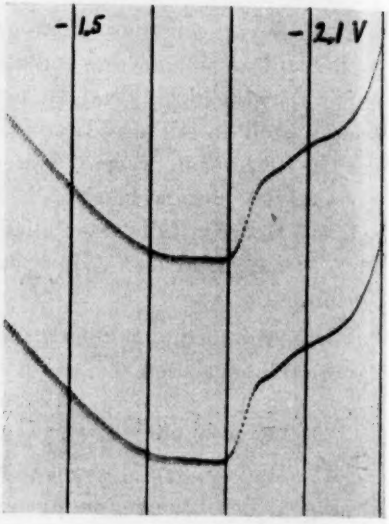

Abb. 8. Zerriebenes $BaSO_4$.

Gesättigte $BaSO_4$-Lösungen in Wasser bei 25·00° C.

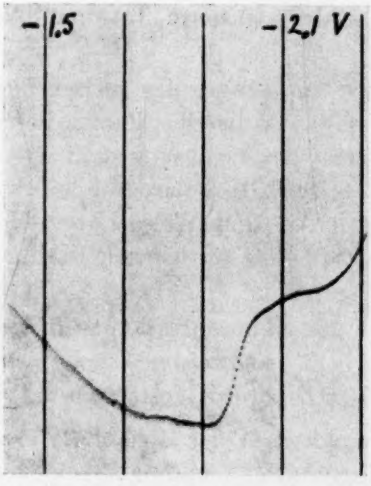

Abb. 9. Nicht zerriebenes $BaSO_4$.

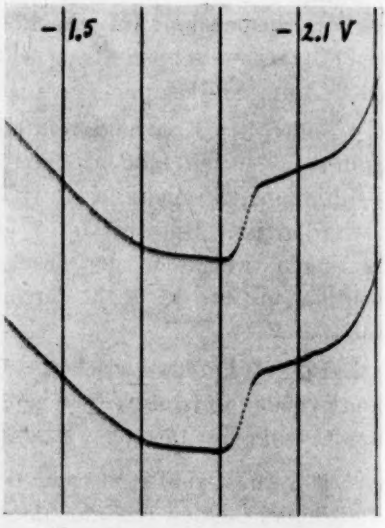

Fig. 10. Zerriebenes $BaSO_4$.

Suspensionen von $BaSO_4$ in 0·001 norm. Tetramethylammoniumjodidlösung bei 25·00° C.

dissoziiert ist. Für das Löslichkeitsprodukt (Aktivitätsprodukt) $Ba^{2+} \cdot SO_4^{2+}$ bei 25·00° C ergibt sich hieraus der Wert $1{\cdot}08 \cdot 10^{-10}$.

Dieser Wert stimmt überein mit demjenigen, welchen A. C. MELCHER[1]) mittels des elektrischen Leitvermögens gefunden hat.

e) Versuche mit nichtfiltrierten Bariumsulfatsuspensionen.

30. Auch einige Versuche mit nichtfiltrierten Suspensionen des Bariumsulfats, welches zuvor nicht bzw. wohl zerrieben war, haben wir ausgeführt. Nachdem während 1 Stunde Wasserstoff eingeleitet war, nahmen wir die Polarogramme auf, welche in Abb. 9 und 10 reproduziert sind.

Auch hier ergeben sich gleiche Ba^{2+}-Ionenkonzentrationen. Die zum Bodenkörper gehörigen Gegenionen werden offenbar nicht bei derselben Potentialdifferenz ausgeschieden wie die freien Ba^{2+}-Ionen der Lösung. Handelt es sich darum, die Konzentration des Sulfats mit der in den früheren Bestimmungen (in welchen 45 cm³ gesättigter Lösung verwendet wurde) zu vergleichen, so haben wir den $^{45}/_{50}$ Teil des Ergebnisses in Rechnung zu ziehen, da jetzt ein Überschuß an Bodenkörper vorhanden ist, so daß sich 50 cm³ einer gesättigten Lösung bildet. Wir finden dann, daß diese Lösung $2{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$ norm. ist, somit 2·71 mg Bariumsulfat pro Liter enthält. Dabei ist wiederum angenommen worden, daß völlige Dissoziation vorliegt.

Die Löslichkeit des $BaSO_4$ in einer 0·001 norm. Tetramethylammoniumjodidlösung ist somit bei 25·00° C $(2{\cdot}71 - 2{\cdot}43) = 0{\cdot}28$ mg pro Liter höher (etwa 10%) als die in Wasser. Auch hieraus ergibt sich, daß die Schlüsse von J. HEYROVSKÝ[1]) dem Tatbestande nicht entsprechen.

---

[1]) A. C. MELCHER, J. Amer. chem. Soc. **32** (1910) 54. [2]) J. HEYROVSKÝ, Collection **1** (1929) 36. Philos. Mag. (6) **45** (1923) 303.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
Februar 1940.

Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. VII.

Bestimmung des ζ-Potentials auf elektrometrischem Wege.

Von

H. R. Kruyt und H. de Bruyn.

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 24. 2. 40.)

1. Prinzip der Methode. Wie man durch das Messen der Aktivität der potentialbestimmenden Ionen als Funktion der Neutralelektrolytkonzentration das ζ-Potential bestimmen kann.

2. Das Auftreten eines Solkonzentrationseffektes als störendes Element. Die Elimination dieses Effektes.

3. Meßresultate. Das ζ-Potential als Funktion der Neutralelektrolytkonzentration. Das ζ-Potential als Funktion der Wandladungsdichte.

4. Möglichkeiten bei anderen kolloiden Systemen. Solkonzentration. Amikronengehalt. Potentialbestimmendes Ion und reversible Elektrode.

1. Prinzip der Methode.

In Abb. 1 haben wir den Potentialverlauf an der Grenzfläche fester Stoff—Lösung schematisch angegeben. In dieser Abbildung stellt der schraffierte Teil die feste Phase dar. Die Grenze zwischen dem beweglichen und dem nicht beweglichen Teil der Gegenionenschicht ist durch eine punktierte Linie angegeben. Der Kürze halber werden wir diese Gebiete als STERN-Schicht bzw. GOUY-Schicht bezeichnen.

Der totale Potentialsprung (ε) wird thermodynamisch festgelegt und durch die Aktivität der potentialbestimmenden Ionen in der festen und in der Elektrolytphase bestimmt. Hierbei sehen wir ab von dem Dipolterm dieses Potentialsprunges, weil dieser bei den verhältnismäßig niedrigen Elektrolytkonzentrationen, die hier besprochen werden, als konstant betrachtet werden darf (vgl. E. J. W. VERWEY, Symposium on the dynamics of hydrophobic colloids, 58, Utrecht 1937). Bei einer Grenzfläche fester AgJ-Jodidlösung ändert sich der ε-Potentialsprung mit dem Logarithmus der J-Ionenaktivität in der Elektrolytphase geradeso wie das elektrochemisch bestimmte J-Ionenpotential[1]), weil die Aktivität der J-Ionen im festen AgJ als konstant betrachtet werden muß:

$$\Delta\varepsilon = \Delta E_J.$$

[1]) E. J. W. VERWEY, Symposium on the Dynamics of Hydrophobic Colloids, Utrecht 1937, S. 58 (D. B. Centen, Amsterdam 1938).

Der Teil des Potentialsprunges, der in die GOUY-Schicht fällt, ist nun identisch mit dem ζ- oder elektrokinetischen Potential.

Wenn jetzt bei konstant bleibender Aktivität der potentialbestimmenden J-Ionen dem System ein Neutralelektrolyt zugesetzt wird, wird doch eine Änderung in der Struktur der Doppelschicht eintreten. Die in der GOUY-Schicht anwesenden Gegenionen werden teilweise und schließlich vollkommen zur STERN-Schicht übergehen. Hierdurch wird das ζ-Potential abnehmen und schließlich ganz beseitigt werden. Wir nennen diesen Prozeß *1* (vgl. Abb. 1).

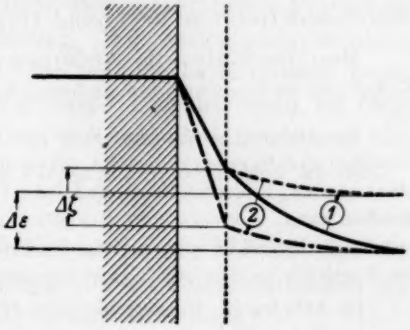

Abb. 1.

Würde weiter nichts geschehen, so würde in der Grenzfläche der Potentialsprung ε mit einem gleichen Betrag wie das ζ-Potential abgenommen haben. Dies ist nun im Widerspruch mit der Bedingung, daß dieses ε von der Aktivität der J-Ionen bestimmt wird. Nun kann sich aber die Doppelschicht auf einfache Weise dem veränderten Zustande anpassen; durch Erhöhen der Wandladung kann ja der totale Potentialsprung wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgebracht werden. Wir nennen diesen Prozeß *2*.

Wenn wir jetzt zu einem Beispiel aus der Praxis übergehen und ausrechnen, wieviel J-Ionen zur Erhöhung der Ladungsdichte (Prozeß *2*) benötigt werden, so erzielen wir ein merkwürdiges Ergebnis. Für ein konzentriertes AgJ-Sol[1]) gilt:

$$\text{Adsorptionskapazität } \frac{dx}{d \log a_{J'}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Äq. } J'/\text{mMol } AgJ,$$

$$\text{Solkonzentration } c_s = \text{ungefähr } 200 \text{ mMol } AgJ/\text{l},$$

$$J\text{-Ionenaktivität } a_{J'} = \text{ungefähr } 1 \cdot 10^{-6} \text{ Äq. } J'/\text{l}.$$

Wenn sich das ζ-Potential z. B. um 120 mV ändert, werden zum Zurückbringen des ε-Potentialsprunges auf den richtigen Wert nötig sein:

$$120/60 \cdot 200 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \text{ Äq. } J'/\text{l} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Äq. } J'/\text{l}.$$

Der zur Verfügung stehende Vorrat ist aber $1 \cdot 10^{-6}$ Äq. J'/l, so daß es ausgeschlossen ist, daß sich Prozeß *2* in erheblichem Maße vollziehen kann. Es werden sich $0{\cdot}99 \cdot 10^{-6}$ Äq. J'/l zur Teilchenwand

[1]) E. J. W. VERWEY und H. R. KRUYT, Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 137.

bewegen und hierdurch das ε-Potential kaum ändern. Durch die Konzentrationsänderung in der intermicellaren Flüssigkeit aber (jetzt ist die $a_{J'} = 1 \cdot 10^{-8}$ Äq. J'/l) wird sich das elektrochemische Potential geändert haben, und zwar um einen Betrag (120 mV) gleich der durch Prozeß *1* verursachten Erniedrigung des ε-Potentials:

$$\Delta\zeta = \Delta\varepsilon = \Delta E_J.$$

In der Praxis wird man aber auch der direkten Aktivitätsabnahme der potentialbestimmenden Ionen durch den zugesetzten Neutralelektrolyten Rechnung tragen müssen.

Man muß also die Änderung des $E_{J'}$ ohne und mit kolloidaler Substanz nebeneinander untersuchen.

Ein anderer „statischer" Weg zur Bestimmung des ζ-Potentials wurde von Lewina und Sarinsky verfolgt. Aus der Theorie der Wasserstoffüberspannung (Heyrovsky, Frumkin) folgt, daß das ζ-Potential aus Polarisationsdaten berechnet werden kann. Lewina und Sarinsky[1]) haben diesen Weg benutzt. Auch sie fanden für diesen Potentialsprung der diffusen Schicht verhältnismäßig hohe Werte im Vergleich zu dem auf elektrokinetischem Wege berechneten ζ-Potential.

In Anbetracht der verschiedenen theoretischen Schwierigkeiten, welche zur genauen Umrechnung von elektrokinetischen Effekten in ζ-Potentiale (Relaxationseffekt, Oberflächenleitung, Formfaktor!) noch überwunden werden müssen, besteht unserer Meinung nach vorläufig noch wenig Aussicht auf Übereinstimmung beim Vergleich von kinetisch und statisch bestimmten ζ-Potentialen.

2. Das Auftreten eines Solkonzentrationseffektes als störendes Element.

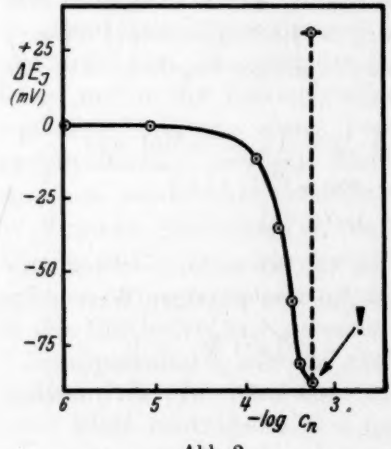

Abb. 2.

Wenn man der Frage nachgeht, in welcher Weise sich das J-Ionenpotential $E_{J'}$ in einem konzentrierten AgJ-Sol bei Zusatz von Neutralelektrolyt ändert, so findet man wirklich die erwartete Erniedrigung. In Abb. 2 haben wir die Änderung $\Delta E_{J'}$ als Funktion der Neutralsalzkonzentration, $Ce(NO_3)_3$, angegeben.

Sobald aber die zugefügte Menge $Ce(NO_3)_3$ genügt, um Flockung zu verursachen, wird das Potential unsicher und fängt an während

[1]) Lewina und Sarinsky, Acta Physico-Chim. USSR. **7** (1937) 484.

des Ausflockens erst schnell und danach langsam anzusteigen. Es wird schließlich ein Punkt erreicht, bei dem sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Dieser Punkt liegt höher als der Ausgangspunkt. Anfangs war es uns nicht deutlich, wodurch diese umgekehrte $E_{J'}$-Änderung verursacht wurde. Daß mit der Flockung eine so schnelle Alterung der aktiven Oberfläche verbunden sein würde, schien uns unwahrscheinlich. Während einer Anzahl elektrochemischer Bestimmungen, die einem ganz anderen Zwecke dienen sollten, trat nun die Erklärung dieses merkwürdigen elektrochemischen Verhaltens des *AgJ*-Soles beim Ausflocken hervor. Wir bestimmten nämlich, inwiefern die Adsorptionskapazität für potentialbestimmende Ionen eine Funktion der Solkonzentration wäre. Hierüber wird an einer anderen Stelle ausführlicher berichtet werden, so daß wir uns hier mit der Mitteilung der wichtigsten Folgerungen begnügen werden.

Diese sind:

1. Bei konstanter J-Ionenaktivität ist die pro Millimol *AgJ* adsorbierte Menge J-Ionen (x/c_s) abhängig von der Solkonzentration (c_s).

In erster Annäherung gilt eine lineare Beziehung

$$x/c_s = \alpha \log a_J + \beta c_s + \gamma.$$

2. Diese Solkonzentrationsabhängigkeit wird von Amikronen im Sol verursacht.

3. Der Effekt verschwindet, sobald das Sol durch Flocken in eine Suspension übergeführt ist. Auch in dem aus dieser Suspension durch erneute Peptisation hergestellten Sol (Repeptisationssol) ist der Effekt nicht mehr vorhanden.

4. Die Kurve, die den Zusammenhang zwischen der pro Millimol *AgJ* adsorbierten Menge J-Ionen und der J-Ionenaktivität ergibt, ist für die durch Flockung erhaltene Suspension dieselbe wie für das ursprüngliche Sol bei starker Verdünnung.

Wir können jetzt verstehen, daß das J-Ionenpotential während der Flockung ansteigt (Abb. 2). Bei der Flockung verschwindet der Solkonzentrationseffekt und es werden J-Ionen freikommen.

Will man den Solkonzentrationseffekt eliminieren, dann ist es also notwendig, mit einer Suspension oder einem durch Repeptisation erhaltenen Sol zu arbeiten.

Die von uns in diesem Aufsatz beschriebenen Versuchsergebnisse wurden mit Suspensionen erhalten. Diese wurden durch Flockung konzentrierter *AgJ*-Solen mit $AgNO_3$ hergestellt. Alsdann wurde der

HNO_3-Gehalt der Suspensionen durch Dekantation mit doppelt destilliertem Wasser zurückgebracht auf ungefähr 10^{-5} Mol pro Liter.

Hinsichtlich der Methodik der $E_{J'}$-Messungen in Solen, sowie der übrigen Einzelheiten, verweisen wir auf die Dissertation[1]).

Nur auf einen Punkt möchten wir hier die Aufmerksamkeit lenken. Als reversibele Elektrode zur Bestimmung von $E_{J'}$ wurde eine elektrochemisch mit AgJ bedeckte Elektrode verwendet. Dieselben Potentialeinstellungen aber wurden mit sogenannten Kolloidelektroden erhalten, das sind Elektroden, die auf elektrophoretischem Wege mit AgJ, von einem hochdialysierten, konzentrierten AgJ-Sol herrührend, bedeckt waren. Die zur Einstellung des Gleichgewichtspotentials benötigte Zeit kann für diese Elektroden, die eine sehr ausgesprochene schwammartige Struktur besitzen, bedeutend länger sein.

3. Meßresultate.

a) Das ζ-Potential als Funktion der Konzentration zugefügten Neutralelektrolyts.

Einem konzentrierten, elektrodialysierten AgJ-Sole (Solkonzentration 200 mMol AgJ/l; Adsorptionskapazität $8{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$ Äq. J' pro Millimol AgJ) wurde gerade soviel $AgNO_3$ zugesetzt, daß völlige spontane Flockung eintrat.

Nachdem sich das Gleichgewicht des J-Ionenpotentials ($E_{J'}$) bei diesem Ladungsnullpunkt eingestellt hatte, wurde die auf diese Weise erhaltene AgJ-Suspension mit NaJ aufgeladen bis das $E_{J'}$ auf 230 mV gestiegen war ($a_{J'}$ ungefähr $1 \cdot 10^{-6}$ Äq. J'/l).

Es wurde nun $NaNO_3$ hinzugefügt und die Änderung des $E_{J'}$ beobachtet. Daneben wurde die $E_{J'}$-Änderung in HJ-Lösungen ($1 \cdot 10^{-6} \rightarrow 1 \cdot 10^{-8}$ Äq. J'/l) bei Zusatz von $NaNO_3$ gemessen. Mit Hilfe dieser $E_{J'}$-Änderungen wurden die Potentialmessungen in der AgJ-Suspension korrigiert.

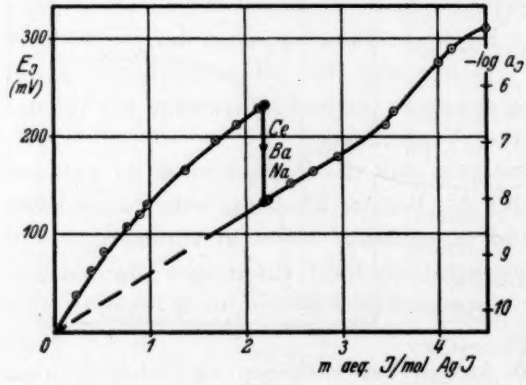

Abb. 3.

Dasselbe geschah bei Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ bzw. $Ce(NO_3)_3$ anstatt $NaNO_3$.

Nachdem der Endwert erreicht war (weiterer Zusatz von Neutralelektrolyt verursacht keine Potentialerniedrigung mehr), wurde das Aufladen mit NaJ fortgesetzt.

[1]) H. de Bruyn, Diss. Utrecht (1938).

In Abb. 3 haben wir den Verlauf des $E_{J'}$ der AgJ-Suspension beim Aufladen mit NaJ (vom Ladungsnullpunkt an) angegeben. Auf der horizontalen Achse ist die zugefügte Menge NaJ aufgetragen, auf der

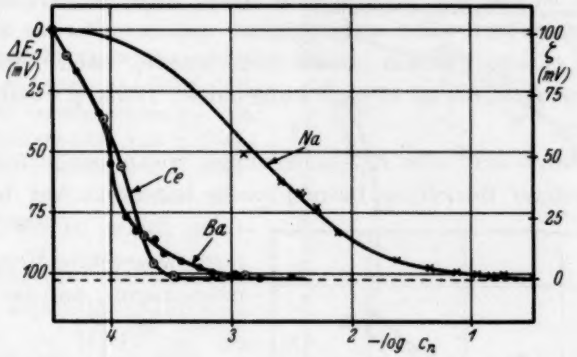

Abb. 4.

vertikalen Achse das Potential der AgJ-Elektrode. Hierbei ist das Potential des Ladungsnullpunktes als Nullniveau gewählt. Zugleich ist auf dieser Achse der Logarithmus der J-Ionenaktivität aufgetragen.

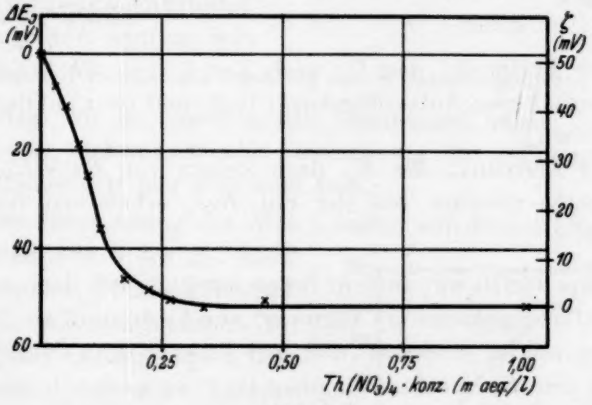

Abb. 5.

In Abb. 4 ist der Verlauf des $E_{J'}$, welcher bei Zusatz der Neutralelektrolyte auftritt, angegeben. Auf der horizontalen Achse ist der Logarithmus der Neutralelektrolytkonzentration (C_n) aufgetragen; auf der vertikalen Achse die Änderung $\Delta E_{J'}$ bzw. die Änderung des ζ-Potentials.

In einer anderen Menge AgJ-Sol wurde die Wirkung von $Th(NO_3)_4$ untersucht. Wieder wurde das Sol zuerst mit $AgNO_3$ in eine un-

geladene Suspension übergeführt. Diese wurde mit NaJ bis zu 122 mV aufgeladen. Darauf fand der Zusatz von $Th(NO_3)_4$ statt. In Abb. 5 ist die hierbei auftretende $E_{J'}$-Änderung dargestellt. Im Gegensatz zu Abb. 4 ist auf der horizontalen Achse nicht der $\log C_n$, sondern die Konzentration selbst aufgetragen.

Eine andere Portion dieses Sols wurde, nach Flockung mit $AgNO_3$, mit BaJ_2 bis zu 170 mV aufgeladen. Danach wurde $Ba(NO_3)_2$ hinzugefügt.

In Abb. 6 sind alle $E_{J'}$-Änderungen zusammengestellt, um sie in gegenseitiger Beziehung betrachten zu können. (Auf der horizontalen Achse ist die zur Aufladung zugesetzte Menge J-Ionen aufgetragen; auf der vertikalen Achse das $E_{J'}$.)

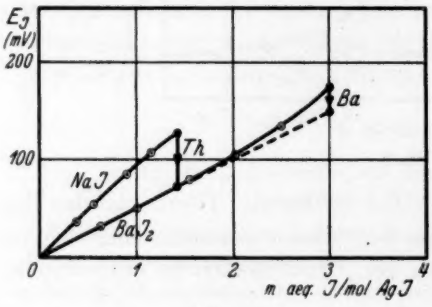

Abb. 6.

Man sieht deutlich, daß:

1. die Kurve, die bei Aufladung mit BaJ_2 durchlaufen wird, vom Ladungsnullpunkt ab erst gerade ansteigt (konstante Adsorptionskapazität) und dann eine geringe Abbiegung zeigt;

2. der Endpunkt des $E_{J'}$ nach Zusatz von $Th(NO_3)_4$ auf der mit BaJ_2 erhaltenen Aufladungskurve liegt, und zwar auf dem geraden Teil derselben;

3. der Endpunkt des $E_{J'}$ nach Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ auf dem extrapolierten geraden Teil der mit BaJ_2 erhaltenen Aufladungskurve liegt.

Hieraus dürfen wir, auch in Zusammenhang mit dem, was Abb. 3 für die Aufladungskurve in Gegenwart von Überschuß an Na^{I}-, Ba^{II}-, Ce^{III}-Ionen zeigte, schließen, daß bei Zusatz von Neutralelektrolyten der $E_{J'}$-Änderung eine Grenze gesetzt ist, die bei mäßiger Aufladung des AgJ von einer Geraden dargestellt wird. (An anderer Stelle wird dieser Punkt ausführlicher diskutiert werden.) Merkwürdig ist es außerdem, daß von einer Umladung durch Th^{IV} nichts zu bemerken ist.

Da wir die Vermutung hatten, daß die Umladung mit $Th(NO_3)_4$ vielleicht mit einer Hydrolyse und Bildung von positiv geladenen Solen zusammenhängen könnte, wurde eine $Th(NO_3)_4$-Lösung elektrometrisch titriert, wobei die in Abb. 7 angegebenen Kurven aufgenommen wurden. Nebeneinander wurde eine Lösung

titriert, die 5 mMol HJ enthielt und eine, wobei dem HJ 10 mMol $Th(NO_3)_4$ zugesetzt waren.

Nicht nur stellte sich heraus, daß sich das $Th(NO_3)_4$ wie eine Säure titrieren läßt, sondern auch, daß beim HJ-Neutralisationspunkt das p_H der Lösung < 4 ist. Bei verhältnismäßig niedrigem p_H ist die Hydrolyse also schon merkbar. In einem anderen Zusammenhang wird die Umladung von AgJ-Solen mit $Th(NO_3)_4$ bei verschiedenem p_H von Drs. S. A. Troelstra im „van 't Hoff-Laboratorium" untersucht. In Kürze wird hierüber eine ausführliche Mitteilung erscheinen.

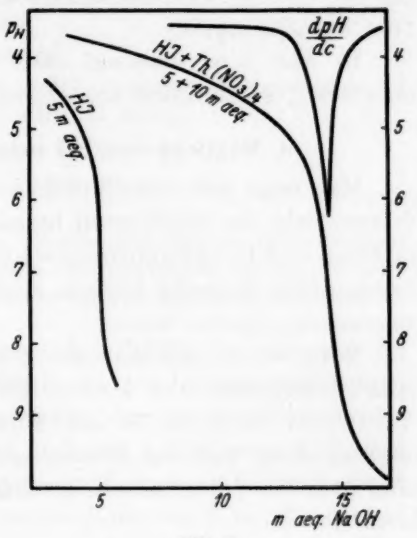

Abb. 7.

Bei unseren elektrometrischen ζ-Potentialbestimmungen kann die Hydrolyse des $Th(NO_3)_4$ nur als eine Aktivitätsverminderung des Th^{IV} merkbar sein. Infolgedessen wird mehr $Th(NO_3)_4$ benötigt als man auf Grund der Vierwertigkeit erwarten würde.

b) Das ζ-Potential als Funktion der Wandladungsdichte (σ).

Nachdem wir im Vorstehenden beschrieben haben, in welcher Weise wir die elektrometrische Bestimmung des ζ-Potentials ausführten, können wir hier sehr kurz sein.

Bei der Betrachtung der Abb. 6 haben wir darauf hingewiesen, daß die Endpunkte des $E_{J'}$ (nach Zusatz von einem Übermaß Neutralelektrolyt), bei verschiedenen zur Aufladung des AgJ zugefügten Mengen J-Ionen, auf einer geraden Linie liegen (siehe auch Abb. 3).

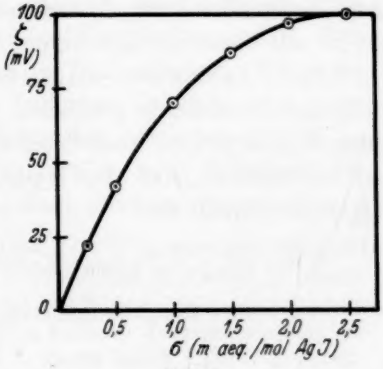

Abb. 8.

Es ist nun ohne weiteres deutlich, daß die senkrechten Abstände zwischen dieser Linie und der ohne Zusatz von Neutralelektrolyt erhaltenen Aufladungskurve direkt

das ζ-Potential als Funktion der Wandladungsdichte liefern. Die zugesetzten Mengen von J-Ionen (10^{-4} bis 10^{-3} Äq.) werden ja praktisch quantitativ von der AgJ-Suspension aufgenommen, wie sich aus den Gleichgewichtskonzentrationen ($a_{J'}$ ändert sich von 10^{-10} bis 10^{-6} Äq. J/l) ergibt.

In Abb. 8 ist eine auf diese Weise durch graphische Analyse erhaltene $\zeta(\sigma)$-Funktion angegeben.

4. Möglichkeiten bei anderen kolloiden Systemen.

Man fragt sich unwillkürlich, ob diese Art der Bestimmung des ζ-Potentials, die den Vorteil besitzt, daß alle durch Oberflächenleitung und Relaxationserscheinungen verursachten Schwierigkeiten außer Betracht bleiben, auch bei anderen kolloiden Systemen angewendet werden kann.

Nötig ist es, daß man das kolloide System in genügend reinem (elektrodialysiert) und konzentriertem Zustande bekommen kann. An zweiter Stelle ist es zur Eliminierung des Solkonzentrationseffektes nötig, daß das System amikronenfrei ist. An dritter Stelle muß man das potentialbestimmende Ion elektrochemisch bestimmen können.

Diese dritte Bedingung wird nun vorläufig in vielen Fällen noch Schwierigkeiten ergeben, weil man entweder betreffs der Konstituenten der Doppelschicht ganz im Unklaren ist oder nicht über eine reversibele Elektrode für die potentialbestimmenden Ionen verfügt.

Es scheint uns aber nicht ausgeschlossen, daß durch Verwendung von „Kolloid"-Elektroden (elektrophoretisch mit kolloidaler Substanz bedeckte Elektroden) diese Methode auch in denjenigen Fällen gebraucht werden kann, in welchen man das potentialbestimmende Ion nicht mit Bestimmtheit kennt (z. B. beim As_2S_3-Sol)[1]).

Beim $AgBr$ wurde inzwischen die beschriebene Methode mit Erfolg zur Anwendung gebracht. (Basinski und Kruyt werden hierüber in Kürze eine ausführliche Mitteilung veröffentlichen.) Ebenso ist es denkbar, daß die Hydroxydsole für diese Methode ein geeignetes Objekt sind.

[1]) Man vgl. z. B. Fodiman-Kargin, Acta Physico-Chim. USSR. **7** (1937) 207.

van 't Hoff-Laboratorium, Ryks Universiteit Utrecht, Holland.

Zur Präzisionsmessung von Gefrierpunkten an nichtwässerigen Lösungen.

Von

Jörn Lange.

(Aus der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Friedrich-Schiller-Universität Jena.)

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 40.)

Es wird eine Differentialmethode zur Präzisionsmessung von Gefrierpunkten auch an nichtwässerigen Lösungen angegeben. Die Genauigkeit ist mit $\pm 0{\cdot}0001°$ Temperaturfehler etwa 100mal so groß wie bei der üblichen BECKMANN-Methode.

In einer Reihe von Arbeiten[1]) wurden Präzisionsmessungen des Gefrierpunktes und der Leitfähigkeit an verdünnten wässerigen Lösungen von Elektrolyten zur Ermittlung der interionischen Kräfte durchgeführt. Es ergab sich dabei, daß das individuelle Verhalten der Ionen im wesentlichen durch VAN DER WAALSsche Kräfte bedingt ist, jedoch blieb die Frage offen, welche Rolle das Lösungsmittel in dem Gleichgewicht der chemischen bzw. VAN DER WAALSschen Affinitäten spielt. Zur Klärung dieser Frage wurden Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen an nichtwässerigen Lösungen in Angriff genommen, über deren erste Ergebnisse in flüssiger Ameisensäure in Kürze berichtet werden soll.

Während für die Leitfähigkeitsmessungen nur eine zweckmäßige Form der Zellen entwickelt werden mußte, war die Durchführung von Gefrierpunktsmessungen mit der früher[1]) beschriebenen Präzisionsapparatur nicht möglich, da sie die Handhabung, z. B. Zerkleinerung von festem Lösungsmittel an der Luft erfordert. Es mußte deshalb in Weiterentwicklung einer früheren Arbeit[2]) eine neue Methodik entwickelt werden, die im folgenden beschrieben wird.

Grundsätzlich sind in der Literatur[3]) bisher zwei Prinzipien für Gefrierpunktsmessungen angegeben. a) Nach BECKMANN erzeugt man

[1]) J. LANGE, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 147. Z. Elektrochem. **40** (1934) 507. Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 193. J. LANGE und E. HERRE, Z. physik. Chem. **181** (1938) 329. Att. int. Rom Kongr., Bd. II. 1938. S. 312. [2]) J. LANGE, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 77. [3]) Eine kritische Zusammenstellung der bis dahin benutzten Methoden findet sich bei L. EBERT und J. LANGE, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 389, Tabelle 1, S. 390f.

das feste Lösungsmittel in fein verteilter Form im Meßgefäß selbst durch Kristallisation der unterkühlten Lösung. Das Verfahren hat den Vorteil einer recht einfachen Handhabung und eines geringen Bedarfes an Lösung, in der üblichen bekannten Ausführung jedoch den Nachteil, daß es nur auf etwa 0·01° sicher zu arbeiten erlaubt. Es liegt das besonders daran, daß die sich an den Phasengrenzflächen einstellende Gleichgewichtstemperatur wegen der ungünstigen Wärmeleitungsverhältnisse (siehe unten) nicht genau genug auf die ziemlich große Quecksilberfüllung des BECKMANN-Thermometers übertragen werden kann. Außerdem kann die Menge des festen Lösungsmittels wegen der verhältnismäßig undefinierten Wärmekapazität des Meßsystemes nicht genau genug ermittelt werden.

b) Nach RICHARDS[1]) erzeugt man das Eis nicht im Meßsystem selbst, sondern vorher in einer getrennten Manipulation. Das Lösungsmittel wird gefroren, mäßig zerkleinert und dann mit einer vergleichbaren Menge des flüssigen Lösungsmittels gemischt. Die Konzentration der Lösung wird nachträglich analytisch bestimmt. Das Verfahren läßt sich zu einer Präzisionsmethode ausbauen, wie unsere früheren Arbeiten gezeigt haben, ist aber auf solche Lösungsmittel beschränkt, die im festen Zustand aus der Luft keine Verunreinigungen annehmen.

Für den vorliegenden Zweck wurde deshalb das BECKMANNsche Prinzip zu einer Präsizionsmethode entwickelt. Hierfür waren folgenden Überlegungen maßgebend:

Während der Messung stellt sich ein stationärer Zustand[2]) ein, so daß der Wärmefluß von und zum Thermometer gleich Null wird. Bezeichnen wir die Temperatur des Thermomertes mit t, die zu messende Gleichgewichtstemperatur an den Phasengrenzflächen mit t_g, die Außentemperatur mit t_a, ferner die integrale Wärmeleitfähigkeit von den Phasengrenzflächen durch Lösung und Thermometerwand zum Thermometer mit $\varkappa_i$, die integrale Wärmeleitfähigkeit von außen zum Thermometer mit $\varkappa_a$, die Wärmemenge mit q, die Zeit mit z, so gilt

$$dq/dz = \varkappa_i(t-t_g) + \varkappa_a(t_a-t) = 0.$$

Hierbei ist $t > t_g$, $t_a > t$, wenn der Gefrierpunkt der Lösung unter Zimmertemperatur liegt. Setzt man

$$t_g - t = \delta t \qquad \text{und} \qquad t_a - t = \Delta t$$

so wird

$$\delta t = \Delta t \frac{\varkappa_a}{\varkappa_i}.$$

[1]) RICHARDS, Z. physik. Chem. **44** (1903) 563. [2]) Vgl. NERNST, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl., S. 303 f.

Verlangt man etwa, daß $\delta t \leqq 10^{-4}$ wird und arbeitet bei $-10°$ ($\Delta t = 30°$), so muß man für das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten verlangen

$$\varkappa_a/\varkappa_i \leqq 3 \cdot 10^{-6},$$

eine Forderung, die auch bei noch so guter Wärmeisolierung des Systems und noch so gutem Wärmekontakt zwischen Thermometer und Lösung nicht annähernd zu erfüllen ist. Die Temperatur des Thermometers ist also in allen praktischen Fällen um ein Vielfaches der Fehlergrenze höher als die Gleichgewichtstemperatur, es sei denn, daß man die ganze Apparatur in einem gut temperierten Thermostaten unterbringt. Nun handelt es sich bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen um Differenzmessungen verhältnismäßig nahe liegender Temperaturen, der Fehler fällt also heraus, wenn $\varkappa_a/\varkappa_i$ und außerdem t_a von Messung zu Messung konstant ist. Diese Bedingung läßt sich am besten durch eine Differentialmethode erfüllen, bei der man für möglichst gute Wärmeisolierung des ganzen Systems, insbesondere des Thermometers, für guten Wärmekontakt zwischen Thermometer und dem Zweiphasensystem, für kleine Wärmekapazität des Thermometers und schließlich für weitgehende Symmetrie der Anordnung zu sorgen hat.

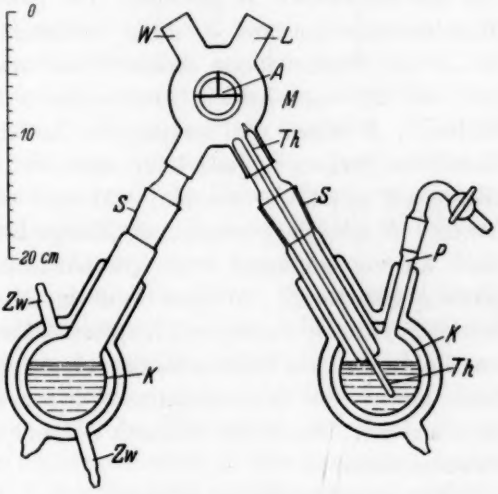

Abb. 1. Differentialapparatur für Gefrierpunktsmessungen. Erläuterungen im Text. Beide Hälften der Apparatur sind spiegelbildlich gleich. Ansätze usw. sind zur besseren Übersicht nur je einmal gezeichnet.

Nach diesen Gesichtspunkten wurde die Apparatur gebaut, die in Abb. 1 dargestellt ist. In den beiden innersten Kolben K befindet sich im einen das Lösungsmittel, im andern die Lösung im Gleichgewicht mit feinverteiltem festem Lösungsmittel. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Systemen wird mit einer Thermosäule aus zehn Lötstellen Kupfer/Konstantan gemessen. Die Thermosäule

steckt in den sehr dünnwandigen Rohren *Th*, die bis auf die Spitzen mit einem versilberten Dewar-Mantel umkleidet sind. Hierdurch ist die ganze Thermosäule gegen außen so gut wie möglich wärmeisoliert. Frei bleibt, abgesehen von den Meßspitzen, nur ein kurzes zentrales Stück von etwa 2 cm Länge zwischen den beiden Rohren. Wegen seiner zentralen Lage ist dieses Stück am wenigsten empfindlich gegen Schwankungen der Außentemperatur. Die Mantelrohre tragen mit den Schliffen *S* die Kolben und sind andererseits in zwei Stutzen des Metallgehäuses *M* gekittet. Die ganze Apparatur ist über das Metallgehäuse an einer — nicht gezeichneten — Achse befestigt, die bei *A* die Zeichenebene senkrecht schneidet, und um diese Achse um etwa 25° nach beiden Seiten schwenkbar. Bei den dreiwandigen Kolben[1]) *K* dient die verspiegelte Außenschale als Dewar-Schutz; durch die Zwischenschale kann über die Rohre *Zw* eine Temperierflüssigkeit gepumpt werden, während der Innenraum durch die Stutzen *P* mit einer gewogenen Menge Lösungsmittel beschickt und dann kurz ausgepumpt wird. (Es wird also die Differenz der Tripelpunkte gemessen.) In das Gehäuse *M* ist ein thermokraftarmer Schalter[2]) aus drei massiven Kupferblöcken eingebaut. Hiermit kann an die Stelle des Thermoelementes ein gleichohmiger aus Kupferdraht gewickelter Widerstand geschaltet werden, der in den Stutzen *W* montiert ist. Durch den Stutzen *L* führt die Leitung zum Kompensationsapparat.

Die Arbeitsweise ist folgende:

Zunächst werden beide Kolben, die mit trockenem Wasserstoff oder Stickstoff gefüllt sind, zu $^3/_4$ mit einer gewogenen Menge Lösungsmittel beschickt (80 cm³). Das Lösungsmittel wird aus einer Vorratsflasche mit trockenem Wasserstoff in die Kolben gedrückt. Hierbei taucht das Einfüllrohr so tief in die Stutzen, daß eine Berührung mit Luft weitgehend verhindert wird. Später wird in den einen Kolben eine gewogene Pastille des zu messenden Salzes durch den Stutzen *P* eingeworfen. Nach Abpumpen und Verschließen der Kolben wird aus einem Kältethermostaten eine Mischung von Glykol oder dgl. mit Wasser durch die Zwischenschalen gepumpt, bis das Lösungsmittel soweit unterkühlt ist, daß sich später bei der Kristallisation 5 bis 10% Eis bilden. Hierbei wird die Apparatur um die Achse *A*

[1]) Die Kolben wurden in ausgezeichneter Weise von der Firma Hanff & Büst, Berlin N 4 hergestellt. [2]) L. Ebert und J. Lange, Z. Instrumentenkde **51** (1931) 207; **52** (1932) 552.

geschaukelt, so daß eine gute Durchmischung des Kolbeninhaltes erzielt wird. Ein vorzeitiges Auskristallisieren erfolgt dabei im allgemeinen nicht. Wasser z. B. läßt sich trotz Schaukeln ohne weiteres um 4° unterkühlen. Während der Kühlung wird die Temperaturdifferenz roh gemessen und durch Regulierung der Kühlflüssigkeit kleiner als 0·05° gehalten, damit sich später in beiden Kolben die gleiche Menge Eis abscheidet. Darauf wird die Kühlflüssigkeit abgelassen und die Apparatur zum Temperaturausgleich noch einige Minuten weitergeschaukelt.

Dann wird die Kristallisation ausgelöst durch Andrücken eines kleinen Pfröpfchens fester Kohlensäure an die Außenwand des innersten Kolbens durch den unteren Stutzen *Zw*. Zunächst wird der Kolben K_0 mit dem reinen Lösungsmittel ausgelöst. Die sich nun innerhalb von etwa 5 Sekunden einstellende Temperaturdifferenz wird auf etwa 0·01° gemessen und ergibt die Unterkühlungstemperatur des Kolbens K, der die Lösung enthält. Hieraus kann die zu bildende Eismenge genauer als auf 0·1% bestimmt werden (siehe unten). Hierauf wird die Kristallisation auch in K ausgelöst, die Schaukel wieder in Gang gesetzt und die Differenz der Gleichgewichtstemperaturen 15 bis 20 Minuten lang verfolgt. Die Einstellung auf 10^{-4}° dauert in Wasser 3 bis 4 Minuten, in Ameisensäure 8 bis 9 Minuten. Diese Geschwindigkeit wird durch die feine Verteilung des Eises, die geringe Wärmekapazität der Glasapparatur und besonders des Thermoelementes erreicht. Den typischen Gang der Gleichgewichtstemperatur zeigt Abb. 2. Bei Lösungen (in den Fällen b, c, e, f) nimmt die Temperaturdifferenz mit der Zeit ab, weil wegen der Wärmezufuhr von außen Eis schmilzt und dadurch die Lösung in K verdünnt wird. Der Gang nimmt, wie zu erwarten, mit der Konzentration zu und verschwindet bei den Nullmessungen (a und d). Zur Auswertung wird auf den Zeitpunkt der Auslösung ($z=0$) extrapoliert. Die Extrapolation kann bei kleinen Konzentrationen auf 10^{-4}° sicher durchgeführt werden, bei großen Konzentrationen noch auf 0·1% der Gefrierpunktserniedrigung, wie Abb. 2 zeigt. Durch Anwendung eines Thermostaten, in den die ganze Apparatur versenkt wird, könnte dieser Gang weitgehend beseitigt werden, doch ist das im Rahmen der erstrebten Meßgenauigkeit nicht notwendig. Nach Beendigung der Messung wird zum Auftauen aus einem zweiten Thermostaten eine passend temperierte Heizflüssigkeit durch die Zwischenschale gepumpt. Hiernach wird die Messung einmal wiederholt.

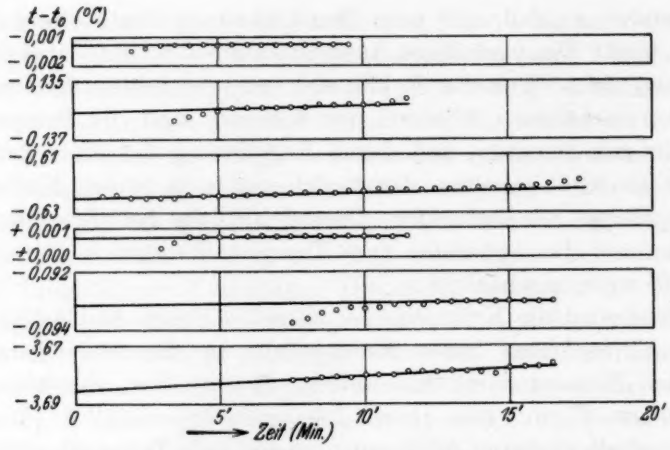

Abb. 2. Zeitlicher Gang der Gefrierpunktsdifferenz $t-t_0$.

a) H_2O gegen H_2O. b) H_2O gegen 0·04 norm. KCl in H_2O. c) H_2O gegen 0·2 norm. KCl in H_2O. d) $HCOOH$ gegen $HCOOH$. e) $HCOOH$ gegen 0·02 norm. KCl in $HCOOH$. f) $HCOOH$ gegen 1·0 norm. KCl in $HCOOH$.

Berechnung von Δ_n, der Abweichung des osmotischen Koeffizienten vom DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetz.

Verzeichnis der benutzten Symbole:

n = Molzahl,
m = Masse in Gramm,
M = Molgewicht,
v = Volumen in cm³,
ϱ = Dichte,
Index 0 bezieht sich auf das Lösungsmittel,
Index 1 bezieht sich auf den gelösten Stoff,
Symbole ohne Index beziehen sich auf die Lösung,
m_{0f} = Masse des festen Lösungsmittels,
m_{00} = Gesamtmasse des Lösungsmittels,
q_u = Unterkühlungswärme in cal,
q_{sm} = Schmelzwärme des Lösungsmittels pro Gramm,
C = spezifische Wärme des Systems,
C_{Gl} = spezifische Wärme des Glases,
c = spezifische Wärme pro Gramm,
ΔT_u = Unterkühlungstemperatur,
f_π = osmotischer Koeffizient,
E = molare Gefrierpunktserniedrigung,

E_0 = deren Grenzwert bei verschwindender Konzentration,
c = Konzentration in Mol pro Liter,
a_π = Konstante des Wurzelgesetzes für den osmotischen Koeffizienten bei DEBYE und HÜCKEL,
ΔT = Gefrierpunktspression,
ΔV = Spannung der Thermosäule in Volt,
ε = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Definitionsgemäß gilt:

$$\Delta_\pi \equiv (1 - f_\pi) - a_\pi \sqrt{c}, \tag{1}$$

$$f_\pi \equiv E/2\,E_0, \tag{2}$$

$$a_\pi = \frac{1{\cdot}390 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \text{ (für 1-1-wertige Elektrolyte)}, \tag{3}$$

$$E \equiv \frac{\Delta T}{c};\quad E_0 \equiv RT^2/q_{sm} \cdot \varrho_0 \cdot 1000, \tag{4}$$

$$c = \frac{1000\,n_1}{v} = \frac{1000\,m_1\,\varrho}{M_1 \cdot m} = \frac{1000\,m_1\,\varrho}{M_1(m_{00} - m_{0f} + m_1)} = \frac{1000\,m_1\,\varrho}{M_1\,m_{00}\left(1 - \frac{m_{0f}}{m_{00}} + \frac{m_1}{m_{00}}\right)}. \tag{5}$$

Nun steigt die Dichte bei verdünnten Lösungen hinreichend genau linear mit der Konzentration an; man kann daher setzen

$$\varrho = \varrho_0(1 + A_\varrho c), \quad \text{wobei} \quad A_\varrho \equiv \frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0 c} \tag{6}$$

ist und durch einige verhältnismäßig rohe Dichtemessungen für jeden Elektrolyten bestimmt wird. Hiermit wird

$$c = \frac{1000\,m_1\,\varrho_0(1 + A_\varrho c)}{M_1\,m_{00}\left(1 - \frac{m_{0f}}{m_{00}} + \frac{m_1}{m_{00}}\right)}$$

oder mit hinreichender Näherung

$$c = c'(1 + A_\varrho c'), \quad \text{wobei} \quad c' = \frac{1000\,\varrho_0}{M_1} \cdot \frac{m_1}{m_{00}} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{m_{0f}}{m_{00}} - \frac{m_1}{m_{00}}\right)} \tag{7}$$

ist. Nun ist

$$m_{0f} = \frac{q_u}{q_{sm}} = \frac{C_0 + C_{Gl}}{q_{sm}} \cdot \Delta T_u = \frac{c_0 \cdot m_{00} + C_{Gl}}{q_{sm}} \cdot \Delta T_u$$

und

$$\frac{m_{0f}}{m_{00}} = \frac{c_0 + C_{Gl}/v_{00}\varrho_0}{q_{sm}} \cdot \Delta T_u.$$

Bei allen Messungen ist

$$v_{00} = 80\ \text{cm}^3.$$

Ferner ergab ein Vorversuch im Sinne der üblichen Calorimetereichung

$$C_{Gl} = 17{\cdot}6\ \text{cal Grad}^{-1}.$$

Hiermit wird

$$\frac{m_{0f}}{m_{00}} = \frac{c_0 + 0{\cdot}220/\varrho_0}{q_{sm}} \cdot \Delta T_u. \tag{8}$$

Die Eichkonstante der Thermosäule ist gegeben durch

$$\Delta T = 0{\cdot}3227 \cdot 10^4 \Delta V. \tag{9}$$

Mit den Gleichungen (1) bis (9) kann Δ_π aus den Versuchsdaten berechnet werden.

In Abb. 3 sind Probemessungen an wässerigen Lösungen von KCl und KJO_3 im Vergleich mit früheren Messungen mit der speziell

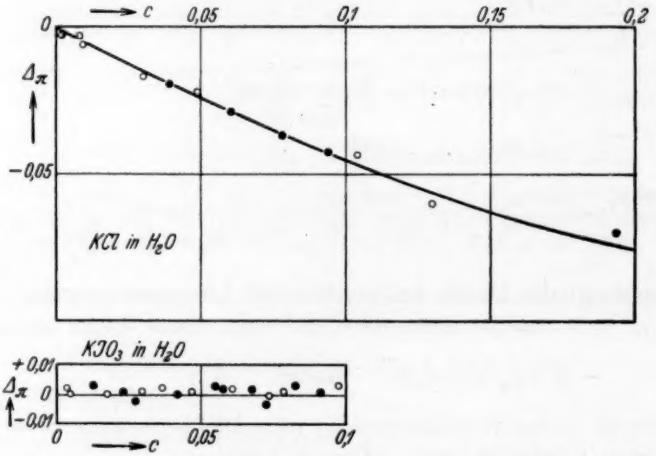

Abb. 3. Probemessungen an wässerigen Lösungen im Vergleich mit früheren Messungen von LANGE und HERRE (loc. cit.).
● neue Messungen. o frühere Messungen.

für wässerige Lösungen gebauten Apparatur wiedergegeben. Die Streuung der Werte ist nur wenig größer als früher und entspricht einem Temperaturfehler von etwa $10^{-4}°$. Auch ist die Methode frei von systematischen Fehlern. Es wird somit etwa die hundertfache Genauigkeit der üblichen BECKMANN-Methode erreicht.

Über Messungen an nichtwässerigen Lösungen, zunächst an Ameisensäure, wird alsbald in dieser Zeitschrift berichtet werden.

Die Durchführung der Arbeit wurde durch die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht. Ich spreche hierfür meinen ergebensten Dank aus.

Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen und Dämpfen[1]).

Von

K. Bennewitz und O. Schulze.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 11. 4. 40.)

1. Es wird eine neue adiabatische Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen und Dämpfen beschrieben, die bei kleinem ΔT und angenähertem Atmosphärendruck kontinuierlich arbeitet.

2. Wird eine neue Apparatur zur Messung strömender Gasmengen beschrieben.

3. Mit Hilfe dieser wurde eine Reihe von C_p-Werten von Luft gemessen.

Die bisher genaueste Methode zur Messung der spezifischen Wärme C_p von Gasen und Dämpfen ist wohl die von Scheel und Heuse[2]), bei der das bekannte Strömungsverfahren mit dem Gegenstromprinzip verbunden wird, wodurch Wärmeleitungsverluste weitgehend vermieden werden. Trotzdem besitzt diese Apparatur noch Teile, die benachbart und zugleich auf verschiedener Temperatur sind, so daß ein Wärmeübergang grundsätzlich immer noch auftreten kann, wenn er auch klein sein dürfte. Für die Messung von Gasen unter geringem Druck, was insbesondere bei Dämpfen von Bedeutung wird, kann aber dieser Fehler immerhin schon ins Gewicht fallen.

Es schien deshalb nicht überflüssig, einmal die Frage zu untersuchen, ob nicht eine völlig adiabatisch arbeitende Methode möglich ist. Dies soll in folgendem geschehen.

I. Prinzip der Methode.

Das Gas ströme mit bekannter Geschwindigkeit durch ein dünnes Glasrohr U (Abb. 1); A und B sind Metallblöcke auf den Temperaturen T_1 und $T_2 (T_2 > T_1)$, dazwischen befinde sich bei C ein Wärmeisolator, innerhalb dessen sich bei ausgeschaltetem Gasstrom ein linearer Temperaturanstieg eingestellt habe. Würde nun der Gasstrom angestellt, so ergebe sich im Gebiete C

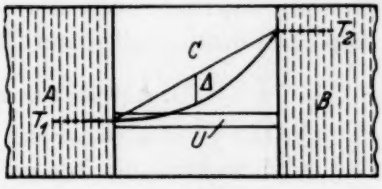

Abb. 1.

[1]) D 27. [2]) Scheel und Heuse, Ann. Physik **37** (1912) 79; **40** (1913) 473; **59** (1919) 86.

ein „Durchhang" der Temperaturverteilung, wie er in Abb. 1 durch Δ angedeutet ist.

Ein Verfahren, um durch Messung dieses „Durchhanges" die spezifische Wärme zu bestimmen, ist nun gleichzeitig in England[1]) bearbeitet worden, von dem wir erst im Verlaufe unserer Arbeit Kenntnis erhielten. Aber damit ist unsere Absicht noch nicht erreicht worden; denn diese Temperaturverschiebung stört das Wärmegleichgewicht sehr erheblich. Überdies zeigen die Rechnungen dieser Autoren, daß es sich um sehr schwer übersehbare Verhältnisse handelt.

Ganz anders wird die Sachlage, wenn man nunmehr diesen „Durchhang" durch geeignete Wärmezufuhr gerade kompensiert. Das ist aber leicht zu erreichen; man hat nur nötig, im Gebiet C des Glasrohres einen dünnen, homogenen Heizdraht zu spannen (Abb. 2, $-n$), dem man pro Sekunde so viel elektrische Energie zuführt, daß der „Durchhang" gerade verschwindet. Man sieht leicht ein, daß dann tatsächlich der statisch lineare Temperaturanstieg überall erreicht wird; denn die von jedem Längenelement des Heizdrahtes abgegebene Wärme ist im ganzen Gebiet dieselbe und erhöht die Temperatur des gleichmäßig strömenden Gases dementsprechend linear mit dem Ort. Damit ist aber ein vollständig adiabatisches Verhalten des ganzen Systems gewährleistet.

Das Meßverfahren besteht also darin, daß man nach Einstellung des statischen Temperaturgleichgewichtes Gas mit der Molgeschwindigkeit v strömen läßt und zugleich so viel Heizenergie $e \cdot i$ zuführt, daß ein über das Gebiet C auf der Glasröhre verteilter Satz (X) von Thermoelementen (oder ein darauf gewickelter Widerstandsdraht) keine Temperaturänderung zeigt. Es gilt dann:

$$C_p = \frac{0{\cdot}239 \cdot e \cdot i}{v \cdot (T_2 - T_1)} \text{ cal/Grad}.$$

So einfach diese Gleichung und die Ausführung der eigentlichen Messung hiernach auch ist, erfordert die Durchkonstruktion des Apparates dennoch allerhand Überlegungen, auf die wir nun eingehen.

II. Aufbau der apparativen Einzelteile.

α) Das Strömungsrohr (Abb. 2, M). Damit das eintretende Gas in A wirklich die Temperatur T_1 des Metallblockes annimmt, muß das Rohr (als Material diente Jenaer Glas) hier erweitert sein,

[1]) Blackett, Henry und Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **126** (1930) 319; (A) **126** (1930) 333; (A) **133** (1931) 492.

damit das Gas sich lange genug darin aufhält. Einer Verlängerung von *A* ist aus Gründen der Temperaturkonstanz des Ofens eine Grenze gesetzt. Setzt man den Radius des in *A* liegenden Rohres mit 0·6 cm an, und beträgt die Volumengeschwindigkeit ~1 cm³/sec, wie bei Atmosphärenduck als ausreichend erkannt wurde, so würden für eine Länge von 7·0 cm dem Gas 8·5 Sekunden für die Temperaturannahme zur Verfügung stehen. Geht man zu tieferen Drucken, so würde zwar die Verweilzeit entsprechend kleiner, aber zugleich die freie Weglänge entsprechend größer, so daß auch dann noch Temperaturausgleich eintreten muß. Vielleicht wäre eine lockere Füllung mit Metallspänen günstig; indessen stieß sie wegen der Drahtdurchführungen auf Schwierigkeiten.

Das Rohr muß (übrigens in seiner ganzen Länge) möglichst dünnwandig sein und gut im Block anliegen. Sprunggefahr bei Heizen ist kaum vorhanden. Die Verengung an der Grenze *AC* soll ziemlich plötzlich erfolgen; das Lumen im Gebiet *C* muß durchaus konstant seine (anderenfalls Fehler auftreten). Es ist so eng zu bemessen, daß die am Draht aufgenommene Wärme im Gase bis zur Wand gelangt ist, bevor sich die Gas säule wesentlich verschoben hat. Da man nun praktisch bei höheren Drucken mit kleinerer, bei niederen Drucken mit größerer

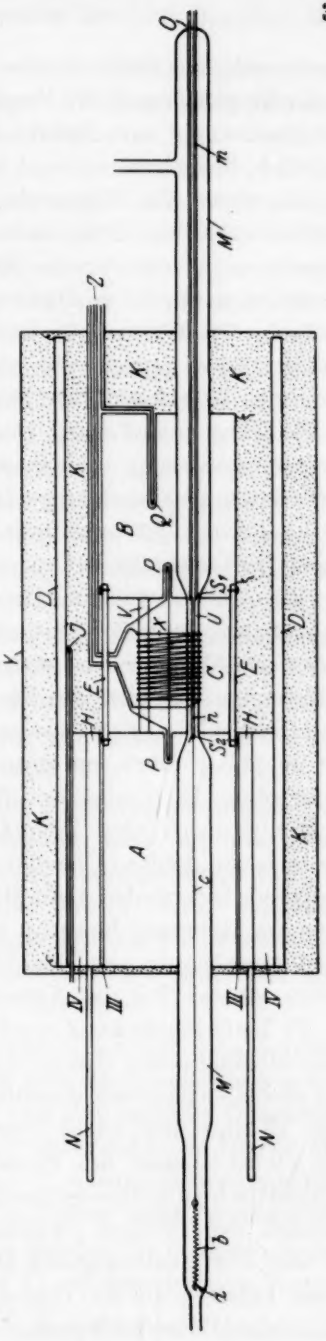

Abb. 2.

Geschwindigkeit arbeitet, aber in letzterem Falle der Wärmetransport wegen der größeren freien Weglänge steigt, ist diese Abmessung ziemlich unabhängig vom Druck. Wir fanden rechnerisch und praktisch 3 mm als brauchbar.

Da weiter die Wärme des Heizdrahtes ausschließlich dem Gase zugeführt werden muß, nicht aber etwa durch Strahlung auf die Umgebung, insbesondere die Thermoelemente übertragen werden darf, hat sich eine innere Versilberung des Rohres im Gebiet C als notwendig erwiesen. Die Wandstärke ist hier so dünn zu wählen, wie es mit der Stabilität des ganzen vereinbar ist (0·1 mm). Die wesentlichsten Störungen betrafen diesen Punkt, insofern das Rohr mehrmals zerbrach. Eine Verstärkung des Rohres führt zum Nachhinken der Temperaturmessung und erschwert die Einstellung etwas, ohne die Methode grundsätzlich zu gefährden. Die Erweiterung des Rohres im Gebiet B ist nicht unbedingt erforderlich, aber zweckmäßig, da in diesem Teil mehrere Drähte zu führen sind.

Ein- und Ausführung der Heizleitung (Abb. 2, m) erfolgt von B aus und zwar deshalb, weil ein eventuell auftretender Wärmetransport in den Drähten für das austretende Gas ziemlich belanglos ist, im eintretenden Gas aber die Einstellung fälschen könnte. Der eigentliche Heizdraht n (Pt 0·05 mm) ist deshalb in der Grenze AC geknickt und doppelt geführt; an seine Enden in der Grenze CB sind je zwei Silberdrähte hart angelötet (Strom- und Spannungsmessung) und geradlinig durch eine Bleiglätte-Glycerindichtung O durchgeführt. Zur Isolation dienten Glasröhrchen. Der Knick des Heizdrahtes wird von einem Quarzfaden c mit Häkchen getragen, der über eine Feder b innen am Rohrende befestigt ist. Diese Feder dient dazu, den Heizfaden unabhängig von der Temperatur straff und wandfrei (!) zu halten. Dieser Teil der Apparatur ist der schwierigste.

β) Metallblöcke A und B und Thermoelemente (Abb. 2). Diese Messingblöcke (Länge 8·8 und 7·0 cm, Durchmesser je 5·0 cm) sind etwas exzentrisch durchbohrt zur Aufnahme des Rohres (Bohrung 12 mm) und durch vier eingekittete Glasstäbe im Abstand von 5·0 cm (Länge des Raumes C) miteinander starr verbunden. Symmetrisch zum Strömungsrohr ist ein zweites kurzes Blindrohr (V) zwischen den Blöcken eingelassen. Um diese beiden Rohrteile ist nun der Thermoelementsatz aufgewunden, derart, daß abwechselnd je eine Lötstelle auf das eine oder das andere Rohr zu liegen kommt. Um bei der Kürze der Segmente eine Temperaturleitung zu erschweren,

wurden an Stelle glatter Drähte enge Spiralen (*Ag*-Konstantan) verwandt, die zugleich die Montage erleichtern. Die je 13 Lötstellen sind mit Wasserglas fixiert und verteilen sich über etwa 4 cm möglichst gleichmäßig. Da jeder Querschnitt eine Isotherme darstellt, soll das Thermoelementsystem im linearen Temperaturgefälle keine Spannung zeigen. Tritt infolge geringer Unsymmetrie der Lötstellen doch eine solche auf, so ist das unbedenklich, solange sie nur klein bleibt; natürlich dient sie dann als Bezugspunkt für die Kompensation. Hierin wurden keine Schwierigkeiten bemerkt.

Zur Messung der Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ diente ein weiteres Thermoelement, dessen beide Lötstellen bei P in die Blöcke A und B isoliert eingelassen waren. Nach fertiger Montage wurde der Raum C mit einem aufgeschraubten Messingzylinder (E), aus zwei Hälften bestehend, umgeben und mit Magnesia gleichmäßig gefüllt. Die Drähte liefen dabei isoliert durch einen Schlitz. Es ist darauf zu achten, daß der Raum C in allen seinen Querschnitten materialsymmetrisch ist, da anderenfalls sich kein lineares Temperaturgefälle ausbildet. Wir glauben, daß diese Bedingung trotz der Anordnung des Thermoelementsatzes hinreichend erfüllt ist. Notwendig ist aber, daß alle verwendeten Thermoelementdrähte möglichst dünn sind.

Ein drittes Thermoelement (Q) dient zur Messung der Temperatur T_2 und befindet sich außen im Block B.

Es wäre nun vorteilhaft gewesen, alle Thermoelementmessungen durch Kompensation durchzuführen; da dies aber auf eine unerwünschte Komplikation des Meßverfahrens hinausgelaufen wäre, so maßen wir nach der Ausschlagsmethode. Die hierdurch bedingten kleinen Fehler wurden dadurch eliminiert, daß die Thermoelemente in genau gleicher Weise geeicht und die Resultate graphisch verwertet wurden.

γ) Herstellung des Temperaturgefälles. Die meiste Arbeit wurde auf die Heizanlage verwendet, die einer mehrfachen Änderung unterzogen wurde. Es wurde erkannt, daß eine einfache Überschußheizung in B nebst Isolation des Ganzen nicht zum Ziel führt. Die endgültige Form der Anlage ist in Abb. 3 schematisch dargestellt, wobei nur die obere Hälfte des Durchschnittes wiedergegeben ist.

Die Hauptheizwicklung liegt auf dem Kupferrohr D; dies befindet sich (gemessen durch ein Thermoelement J) auf der mittleren Temperatur $T_3 = \frac{T_1 + T_2}{2}$; es ist noch mit einer dicken Schicht Kieselgur (K)

umgeben. In seinem Innern ist die oben besprochene Meßapparatur, bestehend aus den Blöcken A, B und dem Verbindungsrohr E, untergebracht. Um nun B auf $T_2 \sim T_3 + 10°$ und A auf $T_1 \sim T_3 - 10°$ zu bringen, ist B mit einer Zusatzwicklung versehen, während A durch das eingeschobene Rohr H, dessen Verlängerung N aus Neusilberrohr besteht, gekühlt wird. Die Stellen II, III, IV, VI enthalten Isoliermaterial, und zwar II Magnesia, III und IV Asbest, VI Kieselgur. Auf dem Neusilberrohr N sitzt außerdem ein verschiebbarer wassergekühlter Ring.

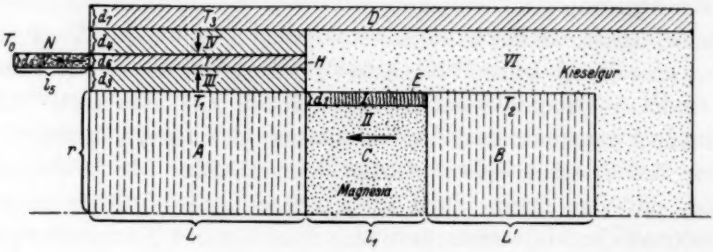

Abb. 3.

Die Wärmebilanz läßt sich nun etwa folgendermaßen übersehen. Der Wärmefluß zwischen D und B in VI ist infolge der Kieselgur zu vernachlässigen, die massiven Metallteile A, B, D und wohl auch H haben ihre ausgeglichenen Temperaturen T_1, T_2, T_3 und T. Die pro Sekunde fließenden Wärmemengen Q betragen:

$$Q_{\mathrm{I}} = \lambda_{\mathrm{I}} \frac{2\pi \cdot r_1 \cdot d_1}{l_1} (T_2 - T_1); \qquad Q_{\mathrm{II}} = \lambda_{\mathrm{II}} \frac{r_2^2 \cdot \pi}{l_1} (T_2 - T_1);$$

$$Q_{\mathrm{III}} = \lambda_{\mathrm{III}} \frac{2\pi \cdot r_3 \cdot L}{d_3} (T_1 - T); \qquad Q_{\mathrm{IV}} = \lambda_{\mathrm{IV}} \frac{2\pi \cdot r_4 \cdot L}{d_4} (T_3 - T);$$

$$Q_{\mathrm{V}} = \lambda_{\mathrm{V}} \frac{2\pi \cdot r_5 \cdot d_5}{l_5} (T - T_0).$$

Es muß gelten: $Q_{\mathrm{I}} + Q_{\mathrm{II}} = Q_{\mathrm{III}}$ und $Q_{\mathrm{V}} = Q_{\mathrm{III}} + Q_{\mathrm{IV}}$.

Durch probeweises Einsetzen technisch brauchbarer Werte erhielten wir folgende Daten:

$$L = 8{\cdot}8, \qquad l_1 = 5{\cdot}0 \text{ cm}$$

$$r_1 = r_2 = 2{\cdot}50, \quad r_3 = 2{\cdot}52, \quad r_4 = 3{\cdot}45, \quad r_5 = 2{\cdot}95 \text{ cm}$$

$$d_1 = 0{\cdot}05, \qquad d_3 = 0{\cdot}05, \quad d_4 = 0{\cdot}80, \quad d_5 = 0{\cdot}20 \text{ cm}.$$

Für eine Gesamttemperatur von etwa 100° C mußte dann der Kühlring auf dem Neusilberrohr einen Abstand $l = 4{\cdot}5$ cm vom Ofen

besitzen, so daß eine Regulierung in weiteren Grenzen möglich war. Hierzu sind folgende Wärmeleitfähigkeiten λ benutzt:

$$\lambda_{\mathrm{I}}\ (\text{Messing}) = 0{\cdot}94; \qquad \lambda_{\mathrm{II}}\ (\text{Magnesia}) = 0{\cdot}00145,$$
$$\lambda_{\mathrm{III}} = \lambda_{\mathrm{IV}}\ (\text{Asbest}) = 0{\cdot}0017; \qquad \lambda_{\mathrm{V}}\ (\text{Neusilber}) = 0{\cdot}09.$$

Die Stirnseite der Apparatur bei A wurde durch Asbestwolle nach Bedarf (bei größerem T) abgeschirmt.

Überdies war es notwendig, das λ der Kieselgur zu bestimmen, da ein schlechtes Material die Berechnung umgestoßen hätte. Es ergab sich zu λ (Kieselgur) $= 0{\cdot}000208$, was den Anforderungen durchaus genügte. Das Meßverfahren wird im Anhang beschrieben.

Der so erhaltene Ofen gestattete ein hinreichend lineares Temperaturgefälle in C, wie durch Sondermessungen festgestellt wurde. Ein Nachteil, vielleicht der größte des Verfahrens, ist die langsame Einstellung, die viele Stunden erfordert. Um von den Netzschwankungen frei zu sein, wurde der Heizstrom durch Eisenlampen gepuffert.

δ) Strömungsmessung (Teil I der Abb. 4). Die Strömungsmessung erfolgt in einem Riesenfeld-Messer, in dem nur die kurze enge Kapillare durch eine längere ersetzt wurde, damit sich Staubteilchen oder dergleichen weniger leicht festsetzen können. Als Flüssigkeit diente gefärbte Schwefelsäure; da das Gas getrocknet wird, ist eine Änderung des spez. Gewichts nicht zu erwarten. Die Empfindlichkeit ist auch für die kleinsten verwandten Geschwindigkeiten ($\sim$1 cm^3/sec unter Normaldruck) noch völlig ausreichend. Als Sauggerät diente eine Wasserstrahlpumpe, die zwei 5-Litergefäße (Puffergefäße) auf Wasserstrahlvakuum hielt. Zwischen diesen und dem Messer waren auswechselbare Kapillaren eingeschaltet, durch die der Versuchsdruck und die Strömungsgeschwindigkeit reguliert werden konnten. Die Leitung teilte sich dann in zwei Äste, deren einer durch die Strömungsapparatur, deren anderer an ihr vorbeiführte, und die etwa gleichen Strömungswiderstand besaßen. Durch Umlegen eines Dreiwegehahnes ließen sich beide abwechselnd einschalten. Dadurch wird erreicht, daß sofort nach Einschaltung des Strömungsrohres eine konstante Strömung besteht. Das ist wichtig, da die Apparatur fast momentan anspricht. Der elektrische Kompensationsstrom muß deshalb im selben Moment eingeschaltet werden, damit das Innere des Raumes C gar nicht aus dem Temperaturgleichgewicht kommt. Dazu müßte man natürlich schon die Kompensationsspannung kennen; es ist aber leicht möglich, durch kurzes

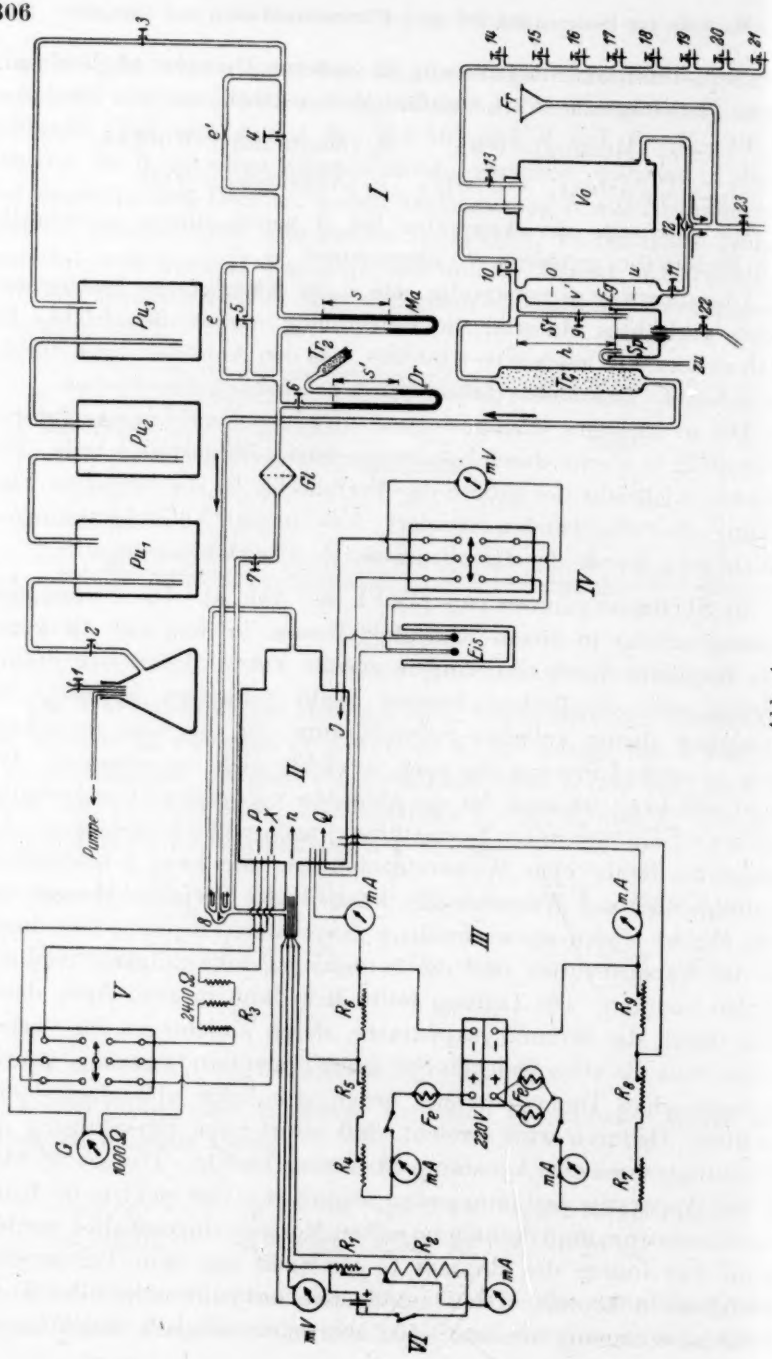
I
II
III
IV
V
VI
Pu1
Pu2
Pu3
Pumpe
Gl
Ma
Dr
Tr2
Tr1
Vo
Fr
St
Sp
Eg
Eis
Fe
220V
2400Ω
1000Ω
G
mA
mV

Abb. 4.

Öffnen und Schließen diese grob einzuregulieren, bzw. ihre ungefähre Einstellung schon vor dem Versuch vorzunehmen. Die Feinregulierung beansprucht bei einiger Übung so wenig Zeit (einige Sekunden), daß das Gleichgewicht praktisch nicht gestört wird. Einige Nachprüfungen ergeben dann den endgültigen Wert, so daß eine Messung nur wenige Minuten erfordert.

Vor dem eigentlichen Apparat liegt ein Chlorcalciumturm (Tr_1) mit genügend freiem Raum, da ein Verstopfen vermieden werden muß. Beschränkt man sich auf Luftmessungen, so genügt es, diese einfach dem Raum zu entnehmen. Anders bei anderen Gasen, wo es sich darum handelt, daß das Vorsatzgefäß dauernd genau denselben Druck beibehält. Übliche Gasometer sind völlig unbrauchbar; eine wirklich befriedigende Lösung dieser Frage ist uns in der Literatur nicht zu Augen gekommen, so daß wir eine Neukonstruktion erprobten, die nicht nur den Druck regelt, sondern auch eine absolute Eichung erlaubt und das Vorratsgas fast bis zu Ende zu verbrauchen gestattet.

Rechts vom Turm befindet sich der Regler, der zugleich zur Eichung dient. Er besteht im wesentlichen aus dem kalibrierten Zylinder *Eg*, dem Steigrohr *St* mit einem Hahn und dem Sperrflüssigkeitsbehälter *Sp* mit Überlauf.

Die Eichapparatur arbeitet nun in folgender Weise: Ist der Zylinder *Eg* mit Luft oder irgendeinem anderen Gas gefüllt, was durch Anschlüsse über Hahn 10 — Gasanschluß — und Hahn 11 — Flüssigkeitsabfluß — erfolgt, so steigt bei angestelltem Vakuum und geschlossenen vorgenannten Hähnen die Sperrflüssigkeit in dem Steigrohr *St*. Hat die in *St* ansteigende Flüssigkeit die Steighöhe h überwunden und tritt sie bereits in das Eichgefäß *Eg* über, so arbeitet die Apparatur nunmehr während der ganzen Messung unter konstantem Druck bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit. Die Beziehungen dieser Größen sind weiter unten abgeleitet.

Der Zylinder *Eg* wurde in den Grenzen „*u*“ und „*o*“ zu $v' = 218{\cdot}35\ \text{cm}^3$ bestimmt. Die Zeit, während der die Sperrflüssigkeit diesen Raum überstrich, wurde abgestoppt und lieferte dann sofort die Volumengeschwindigkeit des Gases.

Der Druckmesser *Dr* ist hier neben dem Strömungsmesser *Ma* unbedingt erforderlich, da uns die Gasmenge interessiert und zwar die durchgegangenen Mole pro Sekunde.

III. Eichungen.

α) Eichung des Strömungsmessers. Für das Capometer gilt: $\frac{dn}{dz} = C \cdot \frac{1}{\eta \cdot T} \left(\frac{p_1 + p_2}{2}\right)(p_1 - p_2)$.

Da $h = p_1 - p_2, \quad p_2 = p_1 - h;$

$$\frac{p_1 + p_2}{2} = p_1 - \frac{h}{2}.$$

$$= C \cdot \frac{1}{\eta \cdot T}\left(p_1 - \frac{h}{2}\right) \cdot h;$$

$$p_1 = B - p, \quad p = s' \frac{\delta}{\delta Hg}.$$

$$h = s \frac{\delta}{\delta Hg}.$$

$$= C \cdot \frac{1}{\eta \cdot T}\left(B - s' \frac{\delta}{\delta Hg} - \frac{s}{2} \cdot \frac{\delta}{\delta Hg}\right) \cdot s \frac{\delta}{\delta Hg}.$$

$$= \boxed{C \cdot \left(\frac{\delta}{\delta Hg}\right)^2} \cdot \frac{1}{\eta \cdot T} \cdot \left(B \cdot \frac{\delta Hg}{\delta} - s' - \frac{s}{2}\right) \cdot s.$$

n = Molzahl, z = Zeit der Gasströmung in Sekunden, η = Innere Reibung, C = Konstante, v' = Volumen Eichgefäß, h = Höhe der Wassersäule = 30·9 cm, B = Barometerstand in Zentimeter Hg, $\delta = \delta'$ = Dichte der Manometerflüssigkeit, $s = s'$ = Meniskendifferenzen in Zentimeter.

Setzt man das eingerahmte Produkt konstant und gleich K, so resultiert:

$$\frac{dn}{dz} = K \cdot \frac{1}{\eta \cdot T}\left[B\,(\text{cm } Hg)\,\frac{\delta Hg}{\delta} - s' - \frac{s}{2}\right]s \qquad (1)$$

als Gleichung für die Messung. Darin ist K Funktion der Capometerkapillare und unabhängig von Gas, Temperatur und Druck.

Zur Ermittelung von K gelangt man, wenn man von der Zustandsgleichung $\left(n = \frac{p \cdot v}{RT}\right)$ ausgeht; dann ist $\frac{dn}{dz} = \frac{p'}{RT} \cdot \frac{v''}{z}$.

$$p' - (\text{Druck im Eichzylinder}) = B - \frac{h}{\delta Hg},$$

$$v''\ (\text{um } H_2O\text{-Dampf reduz. Vol.}) = v' \frac{p_{Gas}}{p_{Gas} + p_{H_2O}},$$

$$p_{Gas} = B \cdot \delta Hg - h - p_{H_2O},$$

$$p_{Gas} + p_{H_2O} = B \cdot \delta Hg - h.$$

Also $$v'' = v' \frac{B \cdot \delta Hg - h - p_{H_2O}}{B \cdot \delta Hg - h} = v'\left(1 - \frac{p_{H_2O\,(\text{cm } H_2O)}}{B \cdot \delta Hg - h}\right)$$

oder $$v'' = v'\left(1 - \frac{p_{H_2O\,(\text{cm } Hg)}}{B_{(\text{cm } Hg)} - \frac{h}{\delta Hg}}\right).$$

Damit wird

$$\frac{dn}{dz} = \frac{v'}{z \cdot 82{\cdot}04 \cdot 76 \cdot T}\left(1 - \frac{p_{H_2O\,(\text{cm Hg})}}{B_{(\text{cm Hg})} - \frac{h}{\vartheta Hg}}\right)\left(B_{(\text{cm Hg})} - \frac{h}{\vartheta Hg}\right). \qquad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt

$$K = \frac{v' \cdot \eta}{z \cdot 82{\cdot}04 \cdot 76 \cdot s} \cdot \frac{\vartheta}{\vartheta Hg} \cdot \frac{\left(B_{(\text{cm Hg})} \frac{\vartheta Hg}{\vartheta} - \frac{h}{\vartheta} - p_{H_2O\,(\text{cm Hg})} \frac{\vartheta}{\vartheta Hg}\right)}{\left(B_{(\text{cm Hg})} \frac{\vartheta Hg}{\vartheta} - s' - \frac{s}{2}\right)}, \qquad (3)$$

als Gleichung für die Eichung der Kapillarenkonstante:

$$K = 8{\cdot}473 \cdot 10^{-11}.$$

β) Eichung der Thermoelemente. Von den vier vorliegenden Thermoelementen sind die Thermosäule (die je 13 Lötstellen, die sich auf das Strömungsrohr U und das Blindrohr V verteilen) und das zwischen den beiden Blöcken A und B isoliert eingelassene ΔT-Thermoelement an ein Spiegelgalvanometer angeschlossen.

Die Empfindlichkeit des ΔT-Thermoelement-Meßkreises ergab:

$$1 \text{ Sklt. } (1 \text{ cm}) = 3{\cdot}477 \cdot 10^{-5} \text{ Volt.}$$

Das zur Messung der Temperatur T_2 benötigte Thermoelement Q und das zur Messung der Temperatur T_3 dienende Thermoelement J (das in der Mitte der inneren Oberfläche des geheizten äußeren Cu-Rohres sitzt) sind an ein Voltmeter gelegt und gegen dieses bei verschiedenen Temperaturen nach der Ausschlagsmethode geeicht. Die entsprechenden Spannungen und Temperaturen wurden als $E = \varphi(\Delta T)$ graphisch dargestellt.

IV. Untersuchungsergebnisse.

Mit der beschriebenen Apparatur können wir die kontinuierliche Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen zwischen 20° und 300° C durchführen.

Die viele Stunden benötigende Einstellung des thermischen Gleichgewichtes wird dadurch ausgeglichen, daß durch eine besondere Schaltung (Hahn 14 bis 22) mehrere Gase hintereinander gemessen werden können.

Abb. 4 zeigt die Gesamtapparatur, worin

I . . . Den gesamten Komplex der Gasströmungsanlage,

II . . . den Ofen,

III . . . die Heizung,

IV . . . die Temperaturbestimmung,

V . . . die Ermittelung von ΔT und des Kompensationsnullpunktes,

VI . . . die Kompensation

als jeweilige Gesamtanlage bezeichnen.

Die Anlage der Gasmessung (I) wurde in ihrem Grundprinzip bereits weiter oben dargelegt. Mittels einer Reihe von Hähnen kann die Leitung so geschaltet werden, daß der gesamte Gasraum nacheinander evakuiert, bzw. mit dem neuen Gas ausgespült und gefüllt werden kann. Zur Verhütung einer Verstopfung durch mitgerissenes Hahnfett oder dergleichen ist vor die Kapillare eine Glasfritte (*Gl*) gelegt.

Ist die Apparatur betriebsfertig, also mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt, so strömt das Gas zwecks Eichung an dem Ofen vorbei.

Inzwischen ist der Ofen (II) durch die Heizanlage (III) auf die gewollten Temperaturbedingungen (Temperatur des inneren und äußeren Ofens) gebracht worden, was mittels der Anlage IV festzustellen ist. Im Gang der Kontrolle zeigt dann Anlage V ΔE als ΔT in Skalenteilen, bzw. durch Umlegen des Schalters den Kompensationsnullpunkt an.

Haben die Stationen I, IV und V Konstanz erreicht, so wird in die an sich nunmehr einfache Messung eingetreten.

Durch Umlegen des Schalters in Anlage V wird der Kompensationsnullpunkt eingestellt. Durch Drehen des Hahnes 8 (⊥) wird das Gas durch den Ofen hindurchgeleitet, unter gleichzeitiger Einschaltung des Kompensationsstromes (Akku) in Anlage VI. Nach kurzem Variieren der Widerstände R_2 und R_1 (Grob- und Feineinstellung) geht gerade so viel elektrische Energie an den Heizdraht, wie unter Konstanthaltung des Wärmegleichgewichtes gerade durch das strömende Gas benötigt wird, was durch die unveränderte Stellung des Kompensationsnullpunktes zum Ausdruck kommt.

Damit ist der als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit eintretende geringere oder größere Durchhang mit Hilfe der zugeführten Energie auf die Gerade kompensiert.

Wurden an den Stationen:

I . . . Meniskendifferenzen an $Ma(s)$ und $Dr(s')$, sowie die Temperatur des Gases im Eichgefäß $t°$ C (als arithmetisches Mittel aus Temperatur der Sperrflüssigkeit + Zimmertemperatur),

IV. . . . die Temperaturen des inneren (T_2)- und äußeren (T_3)-Ofens als *ti* und *ta* in Volt,

V . . . ΔE ($= \Delta T$ als Skalenausschlag),

VI . . . die elektrische Energie des Kompensationsstromes

gemessen, so ist nach Öffnen des Kompensationsstromes und gleichzeitiger Umstellung von Hahn 8 (⊤) die Messung beendet.

Je nach der Volumkapazität von *Eg* und *Vo* (Gasvorratsgefäß) können dann sogleich weitere Messungen desselben Gases angeschlossen werden.

Wurden z. B. für Luft gefunden an:

I . . . $s = 43{\cdot}36$ cm $\quad t = 19{\cdot}50°$ C

$s' = 17{\cdot}35$ cm $\quad B = 74{\cdot}48$ cm *Hg*

IV . . . $ti = 2{\cdot}08$ mV

V . . . $\Delta E = 4{\cdot}45$ cm

VI . . . $i = 0{\cdot}0248$ A $\quad e = 0{\cdot}1467$ Volt,

so folgt: Aus I die Ermittelung von dn/dz.

$$\frac{dn}{dz} = \frac{K}{T \cdot \eta} \cdot \left(B \cdot \frac{\delta Hg}{\delta} - s' - \frac{s}{2} \right) \cdot s,$$

$$\eta \text{ (nach Millikan)} = 1809 \cdot 10^{-7} \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{sec}}.$$

$$\frac{dn}{dz} = 3{\cdot}590 \cdot 10^{-7}.$$

Aus IV und V die Ermittelung von ΔT:

Laut Eichung:

$$1 \text{ Skalenteil} = 3{\cdot}477 \cdot 10^{-5} \text{ Volt}.$$

Also: $\quad \Delta E = 4{\cdot}45 \text{ cm} = 0{\cdot}155 \text{ mV}.$

Da $ti = 2{\cdot}08$ mV, so ergibt sich ΔT in ° C aus den Eichkurven:

$$\Delta T = 3{\cdot}48°.$$

Aus VI die aufgewandte elektrische Energie mittels des Faktors 0·239 in cal.

Ist also

$$C_p = 0{\cdot}239 \cdot \frac{i \cdot e}{\frac{dn}{dz} \cdot \Delta T},$$

so ergeben sich für C_p-Luft (bei 52·2° C) = 6·960 cal/Grad.

Aus technischen Gründen konnten bisher nur C_p-Bestimmungen von Luft vorgenommen werden, von denen eine Reihe nachfolgend zusammengestellt ist.

Tabelle 1.

s cm	s' cm	t °C	B cm Hg	$\frac{dn}{dz} \cdot 10^{-5}$	T_2 °C	ΔE cm	ΔT °C	i A	e Volt	C_p cal	Te °C
43·36	17·35	19·50	74·48	3·590	53·9	4·45	3·48	0·0248	0·1467	6·960	52·2
43·36	17·35	19·50	74·48	3·590	53·9	4·45	3·48	0·0248	0·1467	6·960	52·2
43·36	17·35	19·60	74·48	3·589	53·9	4·46	3·48	0·0248	0·1467	6·962	52·2
43·37	17·35	19·65	74·47	3·589	53·9	4·46	3·48	0·0248	0·1467	6·962	52·2
43·37	17·35	19·65	74·47	3·589	53·9	4·46	3·48	0·0248	0·1467	6·962	52·2
43·37	17·35	19·57	74·47	3·590	53·9	4·45	3·48	0·0248	0·1467	6·960	52·2
43·47	17·33	19·58	74·59	3·604	75·6	5·50	4·18	0·0262	0·1677	6·970	73·5
43·48	17·33	19·56	74·59	3·605	75·6	5·49	4·18	0·0262	0·1677	6·968	73·5
43·48	17·32	19·65	74·59	3·604	75·6	5·50	4·18	0·0262	0·1677	6·970	73·5
43·47	17·33	20·00	74·65	3·602	79·6	5·50	4·18	0·0262	0·1677	6·974	77·5
43·47	17·32	19·92	74·65	3·603	79·6	5·50	4·18	0·0262	0·1677	6·972	77·5
43·47	17·32	19·91	74·65	3·603	79·6	5·49	4·18	0·0262	0·1677	6·972	77·5

Darin ist Te die Temperatur des Gases während der Messung.

V. Anhang.

Bestimmung von λ-Kieselgur. Ein unten geschlossener weiter Glaszylinder (Abb. 5) ist mit Kieselgur gefüllt und in die Mitte derselben ein in einen kleinen Cu-Block versenkter Heizwiderstand Hw

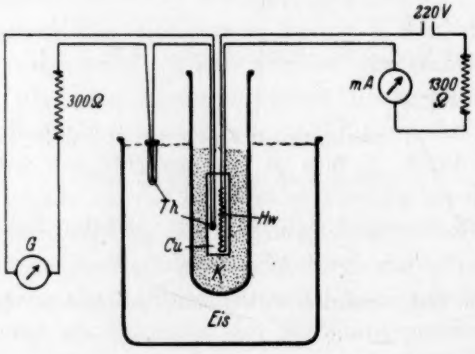

Abb. 5.

eingebaut. In dem Cu-Block ist außerdem eine Bohrung zur Aufnahme einer Lötstelle des Thermoelements Th (Ag-Konstantan) angebracht, das gegen eine andere in Eis gehaltene zur Feststellung der Temperatur dient. Der so vorbereitete Glaszylinder wird im Thermostaten konstant auf 0° C gehalten.

Wird nun ein konstanter Strom durch den Heizwiderstand *Hw* (0·1 Megohm) geschickt, so strömt die erzeugte Wärme von dem konzentrisch zu der Kieselgur gelagerten Heizzylinder radial nach außen. D. h. die Temperatur steigt so lange, bis der stationäre Zustand eingetreten ist.

Es ist dann

$$Q = -\lambda \cdot (2 \cdot r \cdot \pi \cdot l) \frac{d\vartheta}{dr}.$$

Ist r_1 der innere Radius der Kieselgurschicht $= 0{\cdot}845$ cm
r_2 der äußere Radius der Kieselgurschicht $= 2{\cdot}435$ cm
l die Länge des Heizzylinders $= 5{\cdot}700$ cm

dann ist nach Integration der vorstehenden Gleichung:

$$\lambda = \frac{i \cdot e}{2\pi} \cdot \frac{\ln \frac{r_1}{r_2}}{l} \cdot \frac{1}{\vartheta_1 - \vartheta_0} \cdot 0{\cdot}239 = 7{\cdot}068 \cdot 10^{-3} \frac{i \cdot e}{\vartheta_1 - \vartheta_0} \text{ cal.}$$

Es wurden zwei Versuchsreihen aufgestellt; einmal wurde die Kieselgur vor dem Versuch gepreßt, das andere Mal nur leicht geklopft. Die Untersuchung ergab dann für:

λ_1 (gepreßt) $= 2{\cdot}385 \cdot 10^{-4}$ und λ_2 (geklopft) $= 2{\cdot}078 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{Grad} \cdot \text{sec}}$.

Literaturangabe: $\lambda = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$).

Diese sehr einfache Methode eignet sich offenbar sehr gut für hochwertige Isolatoren.

Bücherschau.

Der Chemie-Ingenieur. Herausgegeben von A. EUCKEN und M. JAKOB. Bd. III, Tl. 5. A. EUCKEN: Hochtemperaturoperationen. XVI, 676 S. mit 377 Fig. im Text und Generalregister für Bd. III. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940. Geh. RM. 56.—, geb. RM. 58.—

Mit dem vorliegenden Bande III, 5, mit dem das Werk endgültig zum Abschluß gekommen ist, werden Hochtemperaturoperationen besprochen. Er umfaßt: I. STEGER, Keramische Werkstoffe für chemische Apparate, II. SCHACK, Wärmetechnik der Industrieöfen, III. DAMKÖHLER, Umsetzungen zwischen Gasen, IV. Hochtemperaturoperationen zur Verarbeitung fester Stoffe, worunter unter anderen behandelt werden: Entgasung fester Körper (FITZ), Thermische Zinkgewinnung sowie Röstung und Sinterung von Erzen (WENDEBORN), Roheisengewinnung durch den Hochofenprozeß (BAUKLOH); in einem Anhang bringt F. J. W. ENGELHARD die Umrechnung der Einheiten des britischen in die des metrischen Maßsystems, was in Anbetracht der ausgedehnten Literatur der angelsächsischen Länder auf dem Chemie-Ingenieur-Gebiet wertvoll und notwendig ist. Ein sehr ausführliches Generalregister für den gesamten Band III erhöht die Brauchbarkeit des Werkes wesentlich.

Die Beiträge in diesem Band sind von recht verschiedenartigem Charakter: von mehr beschreibender Art bis zu solchen, in welchen eine weitgehende theoretische Durchdringung der technischen Verfahren erreicht worden ist. Naturgemäß ist eine solche Darstellung (wie sie von dem Herausgeber angestrebt wurde), bei welcher der einzelne Autor sein Thema sowohl als Chemiker wie als Physikochemiker, wie auch als Ingenieur beherrscht und zwar gleichzeitig vom Standpunkt der Theorie und auf Grund eigener praktischer Erfahrungen, fast unerreichbar. Darüber hinaus dürfte die Abfassung derartiger Beiträge vielfach voraussetzen, daß bereits theoretische Untersuchungen und Messungen im praktischen Betrieb vorliegen, für welche die leitenden Gesichtspunkte des vorliegenden Werkes als Wegweiser gedient haben; denn die Lieferung originaler neuer theoretischer und experimenteller Untersuchungen geht ja weit über das hinaus, was man billigerweise von einem Autor an einem Handbuch erwarten kann (womit nicht gesagt sein soll, daß derartiges nicht trotzdem zum Teil auch in dem vorliegenden Werk enthalten ist). Es kann aber kein Zweifel bestehen, daß im Laufe der nächsten Jahre eine große Zahl von Untersuchungen dieser Art erscheinen werden (die Schriftenfolge „Verfahrenstechnik" des Vereins Deutscher Ingenieure mag hierfür als Beispiel genannt sein), welche direkt oder indirekt durch das vorliegende Werk angeregt sind und welche die Arbeit der Autoren bei einer hoffentlich einmal notwendig werdenden 2. Auflage wesentlich erleichtern dürften. Die Leistung der Herausgeber und Mitarbeiter, mit dem „Chemie-Ingenieur" eine Grundlage für die „Chemie-Ingenieur"-Praxis und Forschung in Deutschland geschaffen zu haben, ist ein bleibendes Verdienst; um so mehr, als vor dessen Erscheinen in Deutschland nichts existierte, was irgend neben der Literatur über „Chemical Engineering" in den Vereinigten Staaten bestehen konnte. *W. Jost.*

Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. Herausgegeben von W. Röhrs, H. Staudinger und R. Vieweg unter Mitarbeit von E. Dreher, W. Esch, W. Forstmann, W. Hetzel, W. Kern, O. Kratky, O. Merz, P. Nowack, G. Pfestorf und G. V. Schulz. München und Berlin: J. F. Lehmann 1939. XV, 321 S. 134 Abb. im Text. 22 Tabellen. 15×23 cm. Brosch. 21.50 RM., geb. 25.— RM.

In der vorliegenden Monographie sind eine Reihe von Aufsätzen der obengenannten Autoren vereinigt, die in erster Linie einen Einblick in die Fortschritte auf einem bestimmten Teilgebiet der makromolekularen Stoffe vermitteln sollen. Es werden nämlich die künstlich herzustellenden Hochmolekularen bevorzugt behandelt, so daß man schon fast von einem Fortschrittsbericht der Chemie, Physik und Technik der Kunststoffe reden könnte. Dies ist allerdings nicht zu wörtlich zu verstehen. Es sind auch viele wertvolle Ergebnisse in das Werk eingearbeitet, die Naturstoffe makromolekularen Baues betreffen. Jedoch haben solche Abschnitte entweder leicht erkennbare Beziehungen zu Kunststoffen oder sie betreffen die Schilderung besonderer typischer Untersuchungsmethoden, die zunächst an Naturstoffen entwickelt worden sind. Wenn durch diese Beschränkung in der Stoffauswahl der Titel des Buches vielleicht auch mehr verspricht, als der Inhalt hält, so werden gegen diesen Verzicht doch auch wieder Vorteile eingetauscht. So konnte das Buch z. B. wesentlich handlicher und übersichtlicher gestaltet werden, als wenn von vornherein das größte Maß an Vollständigkeit angestrebt worden wäre. Die Autoren planen für später gesonderte Darstellungen der Gebiete der Cellulose, der Kunstfasern und der Proteine.

Schon ein flüchtiges Durchblättern des Werks orientiert darüber, wie vielgestaltig der sorgfältig zusammengetragene Stoff ist. Es macht gleichzeitig aber auch mit dem Umfang der modernen Entwicklung des Kunststoffgebietes bekannt. Man erkennt, wie weit verzweigt die Anwendungsmöglichkeiten der Kunststoffe heute bereits sind, und erfährt weiter, daß das wissenschaftliche und wissenschaftlich-technische Studium der Kunststoffe seine Hilfsmittel heute fast allen Teilgebieten der Physik und Physikalischen Chemie entlehnt.

Im einzelnen ist das Werk in einen Chemischen, Physikalischen und Technischen Teil untergliedert, für die bzw. H. Staudinger, R. Vieweg und W. Röhrs als Leiter genannt sind, die sich gleichzeitig auch mit umfangreichen eigenen Beiträgen beteiligt haben. Der Chemische Teil ist unter starker Betonung physikalisch-chemischer Gesichtspunkte geschrieben. So finden wir dort eine Entwicklung der Kinetik der Polymerisation und Polykondensation (aus der Feder von G. V. Schulz) ferner einen Abschnitt über makromolekulare Säuren und Basen, in denen W. Kern seine Arbeiten referiert, die er mit deutlicher Beziehung zu entsprechenden hochmolekularen Naturstoffen an künstlichen Säuren und Basen hohen Molgewichtes ausgeführt hat. Diese Arbeiten betreffen besonders das elektrochemische und osmotische Verhalten derartiger Elektrolyte. Der Chemische Teil wird eingeleitet von einer kurzen allgemeinen Übersicht über die makromolekulare Chemie (H. Staudinger), die in das Gebiet einführt und vor allem für den der Materie ferner Stehenden von besonderem Wert sein wird. Unter vorwiegend rein chemischen Gesichtspunkten ist ein Aufsatz über die Chemie der Phenoplaste (E. Dreher) verfaßt.

Im Physikalischen Teil ist vor allem die angewandte Physik zu Wort gekommen, wie dies bei einem so ganz aus praktischen Bedürfnissen heraus fortentwickelten Gebiet ja sehr naheliegend erscheinen muß. Das besonders rasche Eindringen der Kunststoffe in die Praxis im letzten Jahrzehnt hatte es zur gebieterischen Notwendigkeit werden lassen, die Eigenschaften der Kunststoffe zu typisieren, zu normen, zu überwachen und zu prüfen. In dieser Richtung sind deshalb gerade in den letzten Jahrzehnten große Fortschritte gemacht worden, die mit Ausführlichkeit (von Vieweg, Esch, Pfestorf und Hetzel) behandelt werden. Entsprechend der vielseitigen Anwendung der Kunststoffe in der Elektrotechnik ist der Abschnitt über die elektrischen Eigenschaften und ihre Prüfung besonders umfangreich.

Den Schluß des Physikalischen Teiles bildet das Kapitel über die röntgenographische Untersuchung der Faserstoffe im festen Zustand (von O. Kratky), in dem wieder mehr den rein wissenschaftlichen Problemstellungen das größte Gewicht zukommt.

Der Technische Teil (W. Röhrs, P. Nowak, W. Forstmann, G. Zeidler, O. Merz), der eine knappe Hälfte des Buchumfanges einnimmt, bietet auch dem Nichttechniker vielerlei Interessantes. Er vermittelt die Kenntnis der vielen verschiedenen im Handel befindlichen Kunststoffe und macht mit deren jeweils besten Anwendungsmöglichkeiten bekannt. Er bringt weiter auch die vielen Neuerungen verarbeitungs- und maschinentechnischer Art, die in den letzten Jahren herausgekommen sind, und die wesentlich mit dazu beigetragen haben, daß heute hochwertige Massenartikel in billigster Weise aus Kunststoffen hergestellt werden können. Auf die Schilderung weiterer Einzelheiten sei verzichtet.

Das Buch ist als Fortschrittsbericht selbstverständlich keine homogene und in sich abgeschlossene Schilderung der makromolekularen Chemie oder auch nur eines Teilgebietes, es vermittelt aber ein anschauliches und lebendiges Bild von den gesicherten Ergebnissen und den aktuellen Problemen und kann deshalb warm empfohlen werden. *K. Ziegler.*

K. L. Wolf und **H.-G. Trieschmann, Praktische Einführung in die physikalische Chemie.** Zweiter Teil: Die chemische Reaktion. Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn 1938. Geh. 7.— RM. 1. Teil: Geh. 4.80 RM. Beide Teile zusammen in Lwd. 13.50 RM.

Den vorhandenen Anleitungen für das physikalisch-chemische Praktikum reiht sich dieses neue Buch nicht einfach als Neufassung mit einigen neuen Praktikumsaufgaben an. Es versucht vielmehr einen neuen Weg zu gehen. Möglichst übersichtliche und das Wesen einer Erscheinung klärende Versuche werden aneinander gereiht um dem Praktikanten zugleich mit einem wirklichen Verständnis die Werkzeuge vertraut zu machen, die das Eindringen in das Wesen der Erscheinungen ermöglichen. So kommen neben Versuchen, wie sie in bisherigen Praktikumsanleitungen als wesentliche Grundlagen erschienen, auch viele die bisher dem Studenten im Praktikum fremd blieben, die er vielleicht in der einen oder anderen Vorlesung als Vorlesungsversuch sah. Daß diese Versuche zum Teil einfacher Art sind und nicht viel Zeit beanspruchen, ist besonders erfreulich. Auch ganze Gebiete des umfangreichen Stoffes der physikalischen Chemie, die sonst stark vernachlässigt werden, sind hier in glücklichen Beispielen behandelt. Es ist ver-

ständlich, daß bei diesem sehr weitgespannten Versuch nicht alles gleichmäßig behandelt wurde. Das Wesentliche bleibt, daß das Werk für den Praktikanten sehr anregend sein wird, wenn er nebenbei mit dem nötigen Fleiß in einem Lehrbuch oder nach der Vorlesung sich die Grundlagen erarbeitet.

An die apparative Ausstattung des Praktikums, wie auch an die Vorbildung des Assistenten stellt dieser Lehrgang große Anforderungen. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß der beschrittene Weg richtig ist. Bei der durch das abgekürzte Studium in knappe Zeit gedrängten Fülle des Stoffes ist jede Art des Unterrichtes zu begrüßen, die den Studenten abhält gedankenlos Messungen durchzuführen und ihn zwingt, Zusammenhänge zu suchen und so allmählich zu der schöpferischen Leistung einer wissenschaftlichen Arbeit überzuleiten. In diesem Sinne ist das Buch wärmstens zu begrüßen.

Der nun vorliegende zweite Teil behandelt die chemische Reaktion. Er enthält drei Teile: Ionen in Flüssigkeiten, Moleküle in Oberflächen und die chemische Reaktion. Neben den allgemeinen Einführungen, die sehr anschaulich und mit gutem Verständnis für die Bedürfnisse des Chemikers geschrieben sind, sind in allen Kapiteln eine Reihe rasch durchzuführender Handversuche beschrieben, die sich großenteils auch gut als Vorlesungsversuche eignen. *G. Scheibe.*

K. E. Schwarz, Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1940. Geh. 9.60 RM.

Schwarz gibt in der vorliegenden Monographie einen — soweit Referent beurteilen kann — vollständigen Überblick über die Elektrolyseerscheinungen flüssiger und fester Metalle. Das wenig beachtete Gebiet hatte bereits 1926 durch Kremann eine zusammenfassende Darstellung erfahren; seitdem sind bei flüssigen Legierungen eine größere Anzahl neuer Untersuchungen hinzugekommen, während sämtliche reellen Beobachtungen an festen Legierungen überhaupt erst jüngeren Datums sind. Schwarz hat selbst über diese Vorgänge gearbeitet und vermag daher, insbesondere bei flüssigen Legierungen, die experimentellen Voraussetzungen für einwandfreie Messungen und die für eine sinngemäße Versuchsanordnung zweckmäßigen Abschätzungen aus unmittelbarer Erfahrung zu schildern. Das Buch enthält außerdem eine Wiedergabe der verschiedenen veröffentlichten Theorien von Skaupy, C. Wagner und Schwarz, sowie sonstige theoretische Betrachtungen.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit verdient wohl auch in dieser Besprechung erwähnt zu werden. Referent glaubt, bei der Definition einer Überführungszahl solle man versuchen, so zu verfahren, daß diese eine Eigenschaft des Leiters, nicht der zufälligen Apparatur wird. Dabei ergeben sich Schwierigkeiten wegen eines Bezugssystems, die im Grunde bereits bei Elektrolytlösungen vorhanden sind, allerdings da nicht besonders hervortreten. Bei reinen Salzschmelzen und geschmolzenen Metallen sind sie aber ernster Art. Schwarz betrachtet als Beispiel geschmolzenes Blei, das einmal Stromzuführungen aus Eisen, das andere Mal solche aus geschmolzenem Bleichlorid besitzt (die Grenzfläche Eisen | Blei ist nur für Elektronen durchlässig, die Grenzfläche Bleichlorid | Blei nur für Bleiionen); beobachtet man einen Querschnitt durch den Leiter, der beide Male relativ zur Grenzfläche Elektrode | Leiter ruht, so sind im ersten Falle nur Elektronen durch ihn gewandert, im zweiten Falle nur Ionen.

S. 3: „Ob die Beweglichkeit der Ionen oder Elektronen im elektrischen Feld gleich Null ist, hängt nur von der Wahl des Bezugssystems ab.“ Referent glaubt nicht, daß viele Leser dem Verfasser in dieser Festsetzung hinsichtlich der Beweglichkeit folgen werden. Man kann natürlich auch einen stromdurchflossenen, festen metallischen Leiter so bewegen, daß für einen ruhenden Beobachter die Leitungselektronen im Mittel ruhen und er sagen könnte, man hätte Ionenleitung. Es wird aber wohl niemand anstehen zu behaupten: wenn man Beweglichkeitsverhältnisse in dem Leiter untersuchen wollte, so hatte man eben ein „falsches“ Bezugssystem gewählt; das einzig vernünftige Bezugssystem ist das mit dem Leiter mitbewegte. Festzustellen, ob und wie sich ein flüssiger Leiter bewegt, ist natürlich nicht leicht, anders als bei einem festen (aber möglich ist es; z. B. kann man einen bestimmten Querschnitt des Leiters durch radioaktive Isotope indizieren; die Bewegung des Schwerpunktes der Isotopen gibt, unabhängig von Diffusionseffekten, die Strömung an); infolgedessen mag eine Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit relativ zum Leiter ungenauer sein als bei festen Metallen, aber sie ist nicht unmöglich. Zu entscheiden, ob es eine „Selbstüberführung“ der Ionen im metallischen Leiter geben kann, ist schwieriger, und es würde den Rahmen einer Besprechung überschreiten, dies zu diskutieren. Jedenfalls möchte Referent sich nicht ohne weiteres den Satz zu eigen machen (S. 61): „. . . ist die Frage nach einer Überführungszahl in einfachen Salzschmelzen und flüssigen Metallen sinnlos.“

Referent glaubte, auf diesen Punkt hinweisen zu sollen, auch wenn er bei der Besprechung nicht, wie der Autor, „weniger die dabei erzielten Fortschritte als die gemachten Fehler“ hervorheben wollte. Wenn das Buch an manchen Stellen zum Widerspruch herausfordert, so braucht das ja keinesfalls ein Nachteil zu sein; jedenfalls wird es jedem von großen Nutzen sein, der entweder eine Einführung in dieses Gebiet wünscht, oder selbst darauf arbeiten will. Für den nicht unmittelbar daran Interessierten sei erwähnt, daß man mit Wanderungsmessungen an Legierungen nach der Thermoelementmethode von Schwarz Kurven erhalten kann, die ähnlich wie Polarogramme aussehen und, nach Ansicht des Verfassers, unter Umständen zu qualitativer und quantitativer Schnellanalyse herangezogen werden können. *W. Jost.*

G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur. Zweiatomige Moleküle. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwiss. Reihe Bd. L; herausgegeben von Raphael Ed. Liesegang.) Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1939. XVI, 404 S. 169 Abb. Brosch. 28.— RM., geb. 30.— RM.

Der Behandlung der Atome auf Grund ihrer Spektren, die vom Verfasser vor 3 Jahren in der gleichen Reihe gegeben wurde, ist nun eine analoge Behandlung des umfangreicheren Gebietes der zweiatomigen Moleküle gefolgt. Die Art der Darstellung ist die gleiche, die sich auch damals bewährt hatte: Zuerst wird ein Überblick über das empirische Material gegeben, das dem Leser in einer geschickten Auswahl schöner Spektrogramme vor Augen geführt wird. Die auffälligsten Gesetzmäßigkeiten werden hierbei aufgezeigt. Erst in den nächsten Kapiteln wird auch die Deutung dieser Gesetzmäßigkeiten gegeben, beginnend mit den Ultrarot- und Raman-Spektren und fortgeführt mit den komplizierteren Elektronenbandenspektren. Selbstverständlich hat der Verfasser hierbei die Betrachtungsweise der modernen Quantenmechanik zugrunde gelegt, doch finden daneben

auch klassische und halbklassische Gedankengänge Raum, sehr zugunsten der Lesbarkeit der Darstellung.

Die Gesetzmäßigkeiten der Elektronenbandenspektren sind mit einer Vollständigkeit behandelt worden, wie man sie wohl kaum anderswo in der Literatur findet, zur Diskussion besonderer Eigentümlichkeiten ist reiches und dabei gut ausgewähltes Material herangezogen. Besondere Kapitel sind den die physikalischen Chemiker besonders interessierenden Fragen der Bindung und der Dissoziation zweiatomiger Moleküle gewidmet, aber auch die möglichen Anwendungen auf die Probleme anderer Nachbarwissenschaften sind berücksichtigt.

Allen, die mittelbar oder unmittelbar an den Spektren zweiatomiger Moleküle interessiert sind, wird dieses Buch eine wertvolle Hilfe sein. *Förster.*

The Svedberg und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Theorie, Konstruktion und Ergebnisse. Unter Mitarbeit von J. H. Bauer, E. G. Pickels, G. Boestad, E. O. Kraemer, J. B. Nichols, O. Lamm, A. S. McFarlane und R. Signer. (Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. VII.) Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1940. XII, 433 S. 154 Abb. im Text. Brosch. 35.—, geb. 37.— RM.

Nach einer 15jährigen, außerordentlich erfolgreichen Arbeit, durch die die Ultrazentrifuge (UZ.) zu einem der leistungsfähigsten Instrumente für die Erforschung der makromolekularen Stoffe (besonders der Proteine) ausgearbeitet wurde, legen Svedberg und seine Mitarbeiter erstmals eine große zusammenfassende Darstellung ihrer bisherigen Ergebnisse vor, die einen imponierenden Eindruck von der in Upsala geleisteten Arbeit vermittelt. In dem Werk steht das Methodische stark im Vordergrund, und es wird auf technische Einzelheiten mit einer solchen Ausführlichkeit eingegangen, daß der Bau einer einwandfrei funktionierenden UZ. auf Grund der in dem Buch gemachten Angaben als möglich erscheint.

Im Teil I wird die Theorie der Sedimentationsgeschwindigkeit und des Sedimentationsgleichgewichtes besprochen. Teil II behandelt die verschiedenen Typen der UZ. In einem besonderen Kapitel beschreiben Bauer und Pickels die UZ. mit Luftturbinenantrieb, deren Prinzip erstmals von Henriot und Huguenard angegeben wurde, und die dann besonders von den Verfassern dieses Kapitels zu einem hochwertigen Instrument ausgebaut wurde. In Teil III werden die Meßmethoden beschrieben. Es wird die Lichtabsorptionsmethode und die Refraktionsmethode besprochen und dann auf die Auswertung der Konzentrationsdiagramme in mono-, pauci- und polydispersen Lösungen eingegangen.

Im Teil IV endlich werden in knapper Form die bisher mit der UZ. erzielten Forschungsergebnisse besprochen. Den größeren Teil nehmen hier die Untersuchungen an tierischen und pflanzlichen Proteinen ein. Sehr eindrucksvoll ist die große Tabelle 48, in der die Molekulargewichte und andere wichtige Konstanten (Sedimentationskonstante, Diffusionskonstante, isoelektrischer Punkt, elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit u. a.) einer großen Zahl von Proteinen angegeben sind. Hier ist auch das Material zusammengestellt für die eigenartige von Svedberg entdeckte Regel, daß die Molekulargewichte der Proteine durch das Produkt $n \cdot 17600$ dargestellt werden können, wobei n die Reihe 1, 2, 4, 6, 8, 16, 24, 48, 96, 192, 384 durchläuft. Man findet dort die Unterlagen, um sich ein Bild über den Geltungsbereich der Regel und die zum Teil nicht geringen Abweichungen von ihr

zu machen. Eine wertvolle Beigabe sind die zahlreichen p_H-Stabilitätsdiagramme von Proteinen. In den letzten Kapiteln dieses Teiles beschreiben KRAEMER, SIGNER und PEDERSEN Meßergebnisse an einigen makromolekularen Nichteiweißstoffen (Cellulose, Kautschuk, synthetischen Stoffen u. a.).

In diesem bei der Fülle der Ergebnisse sehr knapp gehaltenen Abschnitt hätte es der Referent sehr begrüßt, wenn auf den Vergleich mit anderen Methoden etwas ausführlicher eingegangen worden wäre. Da bei jedem neuen Forschungsgebiet die Frage von besonderer Wichtigkeit ist, ob die mit verschiedenen Methoden erzielten Ergebnisse übereinstimmen, wäre besonders ein etwas näheres Eingehen auf die osmotisch gemessenen Molekulargewichte sehr wertvoll gewesen. Die meist gute gegenseitige Bestätigung der osmotisch und mit der UZ. ermittelten Molekulargewichte hat zur Klärung des untersuchten Gebietes bereits Wesentliches beigetragen.

Wir sind dem Verfasser zu Dank verpflichtet, daß er sich entschlossen hat, gemeinsam mit seinen Mitarbeitern diese ausführliche Darstellung über die UZ. herauszugeben. Die Beurteilung der schönen Ergebnisse, die mit diesem Instrument bisher gewonnen werden konnten, wird dadurch beträchtlich erleichtert, und es ergeben sich zahlreiche bedeutsame Anregungen für die weitere Forschung. Auch wird das Werk dazu beitragen, daß noch mehr Laboratorien als bisher die von SVEDBERG ausgearbeitete Methode für die Bearbeitung makromolekularer Fragen verwenden.

G. V. Schulz.

Verfahrenstechnik. Beihefte zur VDI-Zeitschrift. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1939. Heft 2, 3, 4, 5 und 6. Berlin: VDI-Verlag. Pro Heft brosch. RM. 2.75, VDI-Mitglieder RM. 2.50.

Der Abschluß des „Chemie-Ingenieur"-Handbuches bietet geeignete Gelegenheit, auf diese Schriftenreihe „Verfahrenstechnik" des VDI hinzuweisen. Die Hefte bringen Originalarbeiten sowie eine „Rundschau" aus einem Gebiet, welches ungefähr dem des „Chemie-Ingenieurs" entspricht. Sie wenden sich naturgemäß mehr an den praktischen Chemie-Ingenieur und Apparatebauer als an den Physikochemiker, bringen aber gelegentlich auch diesen interessierende Arbeiten.

W. Jost.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.